

ΠΑΝΕΠΙΣΤΗΜΙΟ ΘΕΣΣΑΛΙΑΣ

ΠΟΛΥΤΕΧΝΙΚΗ ΣΧΟΛΗ

ΤΜΗΜΑ ΜΗΧΑΝΟΛΟΓΩΝ ΜΗΧΑΝΙΚΩΝ ΒΙΟΜΗΧΑΝΙΑΣ

Μεταπτυχιακή Εργασία

Κυψελίδες Καυσίμου Πολυμερικής Μεμβράνης: Διερεύνηση της επίδρασης του νερού στη λειτουργία της κυψελίδας

υπό

ΒΑΙΟΥ ΣΤΕΡΓΙΟΠΟΥΛΟΥ

Διπλωματούχου Μηχανολόγου Μηχανικού Βιομηχανίας Π.Θ, 2005

Υπεβλήθη για την εκπλήρωση μέρους των απαιτήσεων για την απόκτηση του

Μεταπτυχιακού Διπλώματος Ειδίκευσης

Βόλος, Νοέμβριος 2008

Εγκρίθηκε από τα Μέλη της Πενταμελούς Εξεταστικής Επιτροπής:

Πρώτος Εξεταστής Δρ. Τσιακάρης Παναγιώτης
(Επιβλέπων) Αναπληρωτής Καθηγητής, Τμήμα Μηχανολόγων Μηχανικών
Βιομηχανίας, Πανεπιστήμιο Θεσσαλίας

Δεύτερος Εξεταστής Δρ. Βλάχος Νικόλαος

Καθηγητής, Τμήμα Μηχανολόγων Μηχανικών Βιομηχανίας,
Πανεπιστήμιο Θεσσαλίας

Τρίτος Εξεταστής Δρ. Ανδρίτσος Νικόλαος

Αναπληρωτής Καθηγητής, Τμήμα Μηχανολόγων Μηχανικών
Βιομηχανίας, Πανεπιστήμιο Θεσσαλίας

Τέταρτος Εξεταστής Δρ. Παπαθανασίου Αθανάσιος

Αναπληρωτής Καθηγητής, Τμήμα Μηχανολόγων Μηχανικών
Βιομηχανίας, Πανεπιστήμιο Θεσσαλίας

Πέμπτος Εξεταστής Δρ. Πετρόπουλος Γεώργιος

Επίκουρος Καθηγητής, Τμήμα Μηχανολόγων Μηχανικών
Βιομηχανίας,

Πανεπιστήμιο Θεσσαλίας

© 2008 Στεργιόπουλος Βάιος

Η έγκριση της μεταπτυχιακής εργασίας από το Τμήμα Μηχανολόγων Μηχανικών Βιομηχανίας της Πολυτεχνικής Σχολής του Πανεπιστημίου Θεσσαλίας δεν υποδηλώνει αποδοχή των απόψεων του συγγραφέα (Ν. 5343/32 αρ. 202 παρ. 2).

Ευχαριστίες

Η εκπόνηση της παρούσας μεταπτυχιακής εργασίας εκπονήθηκε στο Εργαστήριο Εναλλακτικών Συστημάτων Μετατροπής Ενέργειας του Τμήματος Μηχανολόγων Μηχανικών Βιομηχανίας του Πανεπιστημίου Θεσσαλίας και είναι αποτέλεσμα συνεργασίας με ανθρώπους των οποίων τη συμβολή δε θα μπορούσα να παραλείψω.

Καταρχάς θα ήθελα να ευχαριστήσω τον επιβλέποντά μου, Αναπληρωτή Καθηγητή κ. Παναγιώτη Τσιακάρα, για την πολύτιμη βοήθεια και καθοδήγησή του και τη συνεργασία που είχαμε, ξεκινώντας από την εποχή των προπτυχιακών μου σπουδών και συνεχίζοντας τώρα κατά τη διάρκεια των μεταπτυχιακών μου σπουδών. Θα ήθελα επίσης να ευχαριστήσω τα υπόλοιπα μέλη της εξεταστικής επιτροπής της παρούσας μεταπτυχιακής εργασίας, Καθηγητές κκ. Βλάχο Νικόλαο, Ανδρίτσο Νικόλαο, Παπαθανασίου Αθανάσιο και Πετρόπουλο Γεώργιο για την προσεκτική ανάγνωση της εργασίας μου και για τις πολύτιμες υποδείξεις τους. Θα ήθελα να εκφράσω τις ευχαριστίες μου σε όλους τους συναδέλφους – μέλη του Εργαστηρίου για την συνεργασία τους. Ειδικότερα, ευχαριστώ την φίλη και συνεργάτιδα υποψήφια διδάκτορα Σωτηρία Κόντου για την βοήθειά της κατά τη διεξαγωγή των πειραμάτων και τη γενικότερη συνεργασία μαζί της καθόλη τη διάρκεια της παρουσίας μου στο εργαστήριο. Τέλος, δεν θα μπορούσα να μην ευχαριστήσω την αρραβωνιαστικιά μου Ιωάννα Κούτλα, χωρίς την βοήθεια και ηθική υποστήριξή της οποίας δεν θα είχε ολοκληρωθεί η παρούσα εργασία.

Πάνω απ' όλα είμαι ευγνώμων στην οικογένεια μου για την ολόψυχη αγάπη και την υποστήριξή της.

Βάιος Στεργιόπουλος

Εισαγωγή

Στην εποχή μας, το πρόβλημα της ενέργειας γίνεται ολοένα και πιο έντονο. Καθώς οι απαιτήσεις για κατανάλωση ενέργειας αυξάνονται συνεχώς παγκοσμίως, οι σύγχρονες τεχνολογίες δεν είναι ικανές να καλύψουν τις απαιτήσεις αυτές, ενώ η διαθεσιμότητα των συμβατικών (ορυκτών) καυσίμων μειώνεται συνεχώς. Στην προσπάθεια αντιμετώπισης των παραπάνω προβλημάτων, προτείνεται η χρήση εναλλακτικών καυσίμων και η ανάπτυξη τεχνολογιών που βασίζονται στη χρήση ανανεώσιμων πηγών ενέργειας ή νέων τεχνολογιών όπως είναι η πυρηνική σύντηξη. Η τεχνολογία των κυψελίδων καυσίμου αποτελεί μια νέα σχετικά πρόταση, με μεγάλο ωστόσο παρελθόν, και φαντάζει ιδιαίτερα ελκυστική, όσον αφορά στις μεγάλες αποδόσεις που θεωρητικά μπορούν να επιτευχθούν.

Όπως όλες όμως οι νέες τεχνολογίες, μια σειρά από προβλήματα πρέπει να αντιμετωπιστούν για την περαιτέρω ανάπτυξή τους και την ευρεία εμπορική χρήση τους. Στην παρούσα εργασία, παρουσιάζονται εν συντομία τα γενικά χαρακτηριστικά των κυψελίδων καυσίμου και μελετάται ένα από τα βασικά προβλήματα που χαρακτηρίζουν τις κυψελίδες καυσίμου πολυμερικής μεμβράνης, το πρόβλημα της διαχείρισης του νερού.

Παρατίθεται μια σύντομη βιβλιογραφική ανασκόπηση σε μελέτες που έχουν γίνει σχετικά με την επίδραση που έχει το νερό στα διάφορα συστατικά μέρη μιας κυψελίδας καυσίμου πολυμερικής μεμβράνης, στη λειτουργία και στην απόδοσή της.

Στο δεύτερο μέρος της εργασίας, παρουσιάζεται η πειραματική διάταξη που διαμορφώθηκε για την διεξαγωγή πειραματικών μετρήσεων λειτουργίας της κυψελίδας και γίνεται αναφορά στις τεχνικές δυσκολίες που χρειάστηκε να αντιμετωπιστούν. Στη συνέχεια παρουσιάζονται τα πειραματικά αποτελέσματα που λήφθηκαν σε πειράματα μετρήσεων διαπερατότητας του νερού μέσα από την πολυμερική μεμβράνη, σε μια προσπάθεια κατανόησης του μηχανισμού μεταφοράς του νερού μέσα από τη δομή του πολυμερούς και παρουσιάζεται η επίδραση στην ένταση του φαινομένου διαφόρων παραμέτρων. Ακολούθως, παρατίθενται αποτελέσματα ηλεκτροχημικών μετρήσεων που αφορούν στη λειτουργία της

κυψελίδας υπό διαφορετικές συνθήκες ενυδάτωσης της μεμβράνης και σχετικής υγρασίας των αντιδρώντων και αναδεικνύεται ο ρόλος της σωστής διαχείρισης του νερού στην λειτουργία της κυψελίδας.

Τέλος, παρουσιάζονται ορισμένα αποτελέσματα από προκαταρκτικές μετρήσεις λειτουργίας της κυψελίδας καυσίμου με χρήση μιας νέας πολυμερικής μεμβράνης και τα συμπεράσματα που εξήχθησαν σχετικά με τη διαχείριση του νερού στις κυψελίδες καυσίμου πολυμερικής μεμβράνης.

Περιεχόμενα

Εισαγωγή	vii
Περιεχόμενα	ix
Κατάλογος Σχημάτων	xii
Μέρος Α: –Ενέργεια – Τεχνολογία Κυψελίδων Καυσίμου – Διαχείριση Νερού	1 -
Κεφάλαιο 1 ^ο : Υδρογόνο και Κυψελίδες Καυσίμου	3 -
1.1 Εισαγωγή	4 -
1.2 Το Υδρογόνο ως εναλλακτικό καύσιμο	4 -
1.3 Κυψελίδες καυσίμου	5 -
Ανατομία μιας κυψελίδας καυσίμου	6 -
Κυψελίδες καυσίμου ηλεκτρολύτη πολυμερικής μεμβράνης (PEMFC)	8 -
Κυψελίδες καυσίμου αλκαλικού ηλεκτρολύτη (AFC)	9 -
Κυψελίδες καυσίμου ηλεκτρολύτη φωσφορικού οξέως (PAFC)	10 -
Κυψελίδες καυσίμου τηγμένων ανθρακικών αλάτων (MCFC)	11 -
Κυψελίδες καυσίμου ηλεκτρολύτη στερεού οξειδίου (SOFC)	12 -
1.3.1 Θερμοδυναμική και Ηλεκτροχημεία	13 -
Ηλεκτροχημική Κινητική	16 -
Το Φαινόμενο της Υπέρτασης	19 -
1.3.2 Εφαρμογές	24 -
1.4 Κυψελίδες καυσίμου πολυμερικής μεμβράνης - PEMFC	26 -
Κεφάλαιο 2ο: Διαχείριση νερού στις Κυψελίδες Καυσίμου Πολυμερικής Μεμβράνης	31 -
2.1 Εισαγωγή	32 -
2.2 Περιγραφή Κυψελίδας Καυσίμου	32 -
2.3 Ηλεκτρολυτική Μεμβράνη	34 -
2.3.1 Περιεχόμενο νερό στην πολυμερική μεμβράνη	37 -
2.3.2 Φυσικές ιδιότητες της πολυμερικής μεμβράνης	41 -

2.3.3 Πρωτονιακή Αγωγιμότητα της Ηλεκτρολυτικής Μεμβράνης	41 -
2.3.4 Μεταφορά πρωτονίων στον πολυμερικό ηλεκτρολύτη	44 -
2.3.5 Πρωτονιακή αγωγιμότητα για το Nafion®	47 -
2.4 Διεργασίες μεταφοράς και παραγωγής νερού μέσα στην κυψελίδα καυσίμου ..	50 -
2.4.1 Ηλεκτροόσμωση	52 -
2.4.1 Αντίστροφη Διάχυση	53 -
2.5 Υγρασία των αντιδρώντων – Ενυδάτωση της μεμβράνης στην άνοδο κατά τη λειτουργία της κυψελίδας	55 -
2.5.1 Μέθοδοι και τεχνικές για την ενυδάτωση των αντιδρώντων	60 -
2.6 Ηλεκτροκαταλυτικό στρώμα	61 -
2.7 Στρώμα Διάχυσης - Gas Diffusion Layer.....	64 -
2.8 Ροή αντιδρώντων και σχηματισμών σταγονιδίων στα κανάλια ροής	66 -
2.9 Διαπερατότητα μέσα από την πολυμερική μεμβράνη.....	69 -
Μέρος Β: – Πειραματική Διάταξη – Πειραματικά Αποτελέσματα –	Συμπεράσματα
.....	71 -
Κεφάλαιο 3 ^ο : Πειραματική Διάταξη.....	73 -
3.1 Εισαγωγή.....	74 -
3.2 Κυψέλη Καυσίμου	75 -
3.3 Σύστημα τροφοδοσίας αντιδρώντων	75 -
3.4 Σύστημα ελέγχου θερμοκρασίας	77 -
3.5 Σύστημα ηλεκτροχημικών μετρήσεων	79 -
3.6 Σύστημα Ανάλυσης.....	80 -
3.6 Ακρίβεια πειραματικών μετρήσεων	80 -
Κεφάλαιο 4 ^ο : - 83 -Μετρήσεις Διαπερατότητας Νερού.....	83 -
4.1 Εισαγωγή.....	84 -
4.2 Πειραματική διαδικασία.....	85 -
4.3 Πειραματικά Αποτελέσματα	87 -
4.3.1 Επίδραση της θερμοκρασίας.....	87 -

4.3.2 Ενέργεια Ενεργοποίησης.....	- 91 -
4.3.3 Επίδραση της παροχής ηλίου στην κάθοδο	- 94 -
4.3.4 Επίδραση της συγκέντρωσης αιθανόλης	- 98 -
4.3.5 Διόγκωση της μεμβράνης Nafion	- 101 -
Κεφάλαιο 5 ^ο : Ηλεκτροχημικές Μετρήσεις & Προβλήματα Αγωγιμότητας	- 103 -
5.1 Συνθήκες Πειραματικών Μετρήσεων	- 104 -
5.2 Αποτελέσματα	- 104 -
5.2.1 Ενυδάτωση της μεμβράνης	- 104 -
5.2.2 Επίδραση της σχετικής υγρασίας των ρευμάτων των αντιδρώντων στην απόδοση της κυψελίδας.....	- 106 -
5.2.3 Αύξηση της θερμοκρασίας λειτουργίας, ξηρή τροφοδοσία	- 108 -
5.2.4 Πλημμύριση των ηλεκτροδίων. RH>100%	- 110 -
5.3 Βελτιστοποίηση του συστήματος.....	- 114 -
Κεφάλαιο 6 ^ο : Προκαταρκτικές Ηλεκτροχημικές Μετρήσεις σε πολυμερική μεμβράνη Advent TPS [®] – Επίδραση του νερού στην αγωγιμότητα της μεμβράνης	- 117 -
6.1 Εισαγωγή.....	- 118 -
6.2 Πειραματικά Αποτελέσματα	- 119 -
6.2.1 Επίδραση της σχετικής υγρασίας	- 119 -
1 ^η ημέρα μετρήσεων.....	- 119 -
2 ^η ημέρα μετρήσεων.....	- 121 -
Κεφάλαιο 7 ^ο	- 125 -
Συμπεράσματα	- 125 -
Βιβλιογραφία.....	- 129 -

Κατάλογος Σχημάτων

Σχήμα 1. 1: Δομή μιας κυψελίδας καυσίμου	- 6 -
Σχήμα 1. 2: Σύγκριση απόδοσης κυψελίδας καυσίμου και θερμικής μηχανής (Carnot)....	- 16 -
Σχήμα 1. 3: Χαρακτηριστική καμπύλη λειτουργίας μιας κυψελίδας καυσίμου και τα είδη των υπερτάσεων που αναπτύσσονται.....	- 23 -
Σχήμα 1. 4 : Εύρος εφαρμογών των κυψελίδων καυσίμου	- 25 -
Σχήμα 1. 5: Πλεονεκτήματα κυψελίδων καυσίμου	- 25 -
Σχήμα 1. 6: Σύγκριση απόδοσης κυψελών καυσίμου με συμβατικές τεχνολογίες	- 25 -
Σχήμα 1. 7: Δομή μιας κυψελίδας καυσίμου πολυμερικής μεμβράνης	- 26 -
Σχήμα 2. 1: Δομή μιας κυψελίδας καυσίμου τύπου PEM.....	- 32 -
Σχήμα 2. 2: Αλυσίδες Nafion®	- 36 -
Σχήμα 2. 3: Προσρόφηση νερού συναρτήσει της ενεργότητας του νερού.....	- 39 -
Σχήμα 2. 4: Αγωγιμότητα διάφορων μεμβρανών αγωγών πρωτονίων.....	- 42 -
Σχήμα 2. 5: Αγωγιμότητα διάφορων μεμβρανών αγωγών πρωτονίων,	- 43 -
Σχήμα 2. 6: Προτεινόμενοι μηχανισμοί κίνησης ιόντων διαμέσου της	- 43 -
Σχήμα 2. 7: Η δομή της μεμβράνης ανταλλαγής πρωτονίων στην ένυδρη φάση της	- 46 -
Σχήμα 2. 8: Θερμοκρασίες και πιέσεις στις οποίες παράγεται στην κυψελίδα	- 59 -
Σχήμα 2. 9: Προφίλ νερού σε μια κυψελίδα καυσίμου α) υποθέτοντας ομοιόμορφη πυκνότητα ρεύματος και ισόθερμες συνθήκες και β) υποθέτοντας πραγματική πυκνότητα ρεύματος και αύξηση της θερμοκρασίας του αέρα από την είσοδο στην έξοδο.	- 60 -
Σχήμα 2.10: Γραφική απεικόνιση των κέντρων όπου πραγματοποιείται η αντίδραση	- 63 -
Σχήμα 2.11: Απόδοση κυψελίδας καυσίμου με επεξεργασμένο και μη επεξεργασμένο χαρτί με ίνες άνθρακα. 50 cm ² , H ₂ /Air, 80oC, 270kPa, 2.0/2.0 στοιχειομετρία, 100%/50% άνοδος/κάθοδος σχετική υγρασία.[57]	- 66 -

Σχήμα 2. 12: Σχεδιασμός πεδίων ροής:.....	- 67 -
Σχήμα 3.1: Διάγραμμα ροής της πειραματικής διάταξης	- 74 -
Σχήμα 3. 2: Κυψελίδα Καυσίμου Πολυμερικής Μεμβράνης.....	- 75 -
Σχήμα 3. 3: Σύστημα κορεστών αερίων. Η μόνωσή τους είναι απαραίτητη, τόσο για την μείωση απωλειών θερμότητας, όσο και για την αποφυγή σχηματισμού σταγόνας στην έξοδο προς την κυψελίδα	- 77 -
Σχήμα 3.4: Θερμορυθμιστές.	- 77 -
Σχήμα 3.5: Θερμαντικές ράβδοι	- 79 -
Σχήμα 3. 6: Ηλεκτροχημικός σταθμός AMEL5000	- 79 -
Σχήμα 3.7: Καμπύλη βαθμονόμησης του αέριου χρωματογράφου για το νερό	- 82 -
Σχήμα 4.1: Μέθοδος θερμικής αποτύπωσης ηλεκτροδίων	- 85 -
Σχήμα 4.2: Πειραματική διάταξη	- 86 -
Σχήμα 4. 3: Επίδραση της θερμοκρασίας στο ρυθμό διαπερατότητας του καθαρού νερού (α) και του νερού παρουσία αιθανόλης (β-ζ) σε διάφορες συγκεντρώσεις διαλύματος τροφοδοσίας. ...	91 -
Σχήμα 4.4: Διαγράμματα Arrhenius για το καθαρό νερό (α) και για υδατικά διαλύματα αιθανόλης νερού (β-γ). Ρυθμός τροφοδοσίας στην άνοδο: 0,2ml/min, Ενεργός επιφάνεια ηλεκτροδίων: 4cm ²	- 93 -
Σχήμα 4.5: Επίδραση της ροής του ηλίου στο ρυθμό διαπερατότητας του καθαρού νερού (α) και του νερού παρουσία αιθανόλης σε διαλύματα διαφορετικών συγκεντρώσεων (β-ζ). Ρυθμός παροχής υδατικού διαλύματος: 0,2 ml/min, Ενεργός επιφάνεια ηλεκτροδίων: 4cm ² . -	97 -
Σχήμα 4.6: Επίδραση της συγκέντρωσης του υδατικού διαλύματος αιθανόλης στο ρυθμό διαπερατότητας για διαφορετικές θερμοκρασίες και ροές.	- 100 -
Σχήμα 4.7: Σύγκριση του ρυθμού διαπερατότητας του καθαρού νερού πριν και μετά τη διεξαγωγή των μετρήσεων παρουσία αιθανόλης	- 102 -
Σχήμα 5. 1: Χαρακτηριστική καμπύλη λειτουργίας της κυψελίδας με	- 105 -

Σχήμα 5. 2: Διαγράμματα Δυναμικού-Έντασης (α) και Ισχύος-Έντασης (β) που προέκυψαν για την κυψελίδα καυσίμου κατά την πραγματοποίηση του πειράματος σε συνθήκες $T=50^{\circ}\text{C}$, και τροφοδοσία ξηρού υδρογόνου και οξυγόνου.	- 107 -
Σχήμα 5. 3: Απεικόνιση περιοχών υπερτάσεων.	- 108 -
Σχήμα 5.4: Διαγράμματα Δυναμικού-Έντασης και Ισχύος-Έντασης που προέκυψαν για την κυψελίδα καυσίμου κατά την πραγματοποίηση του πειράματος σε συνθήκες $T=70^{\circ}\text{C}$, αφού είχε προηγηθεί ενυδάτωση της μεμβράνης με τροφοδοσία ξηρού υδρογόνου και οξυγόνου.-	109 -
Σχήμα 5.5: Σύγκριση της λειτουργίας κυψελίδας καυσίμου σε διαφορετικές	- 110 -
Σχήμα 5.6: Διάγραμμα δυναμικού-έντασης και ισχύος-έντασης σε θερμοκρασία $T=75^{\circ}\text{C}$. Προβλήματα από υπερβολική ποσότητα νερού στη μεμβράνη.	- 111 -
Σχήμα 5.7: Χαρακτηριστικές καμπύλες λειτουργίας σε θερμοκρασία $T_{\text{cell}}=45^{\circ}\text{C}$	- 113 -
Σχήμα 5.8: Χαρακτηριστικές καμπύλες λειτουργίας σε θερμοκρασία $T_{\text{cell}}=75^{\circ}\text{C}$	- 114 -
Σχήμα 5.9: Χαρακτηριστικές καμπύλες λειτουργίας έντασης ρεύματος α) $T_{\text{cell}}=60^{\circ}\text{C}$, β) $T_{\text{cell}}=70^{\circ}\text{C}$ και γ) $T_{\text{cell}}=80^{\circ}\text{C}$ και υπό βέλτιστες συνθήκες λειτουργίας.	- 116 -
Σχήμα 6.1: Επίδραση της σχετικής υγρασίας στην τροφοδοσία υδρογόνου στην άνοδο της κυψελίδας. $F_{\text{H}_2}=40\text{cc/min}$, $F_{\text{O}_2}=150\text{cc/min}$, $P=1\text{atm}$, $T_{\text{cell}}=180^{\circ}\text{C}$	- 120 -
Σχήμα 6.2: Σύγκριση της απόδοσης της κυψελίδας πριν και μετά την παρουσία υδρατμών στην άνοδο κατά την 1η ημέρα των πειραματικών μετρήσεων.	- 120 -
Σχήμα 6.3: Επίδραση της σχετικής υγρασίας στην τροφοδοσία υδρογόνου στην άνοδο της κυψελίδας, $F_{\text{H}_2}=40\text{cc/min}$, $F_{\text{O}_2}=150\text{cc/min}$, $P=1\text{atm}$, $T_{\text{cell}}=180^{\circ}\text{C}$	- 122 -
Σχήμα 6.4: Σύγκριση της απόδοσης της κυψελίδας πριν και μετά την παρουσία υδρατμών στην άνοδο κατά την 2η ημέρα των πειραματικών μετρήσεων.	- 122 -
Σχήμα 6.5: Σύγκριση της απόδοσης της κυψελίδας κατά την 1η και 2η ημέρα των πειραματικών μετρήσεων.	- 123 -

Μέρος Α.

– Ενέργεια

– Τεχνολογία Κυψελίδων Καυσίμου

– Διαχείριση Νερού

Κεφάλαιο 1^ο

Υδρογόνο και

Κυψελίδες Καυσίμου

1.1 Εισαγωγή

Στο ξεκίνημα του 21^{ου} αιώνα, το σημαντικότερο ίσως πρόβλημα που καλείται να αντιμετωπίσει η ανθρωπότητα είναι η κάλυψη των ενεργειακών της αναγκών. Η αύξηση του πληθυσμού παγκοσμίως, οι ταχύτατοι ρυθμοί ανάπτυξης χωρών όπως η Κίνα και η Ινδία, καθώς και ο ενεργοβόρος τρόπος ζωής των δυτικών κοινωνιών, έχουν οδηγήσει σε ραγδαία αύξηση των ενεργειακών απαιτήσεων.

Παράλληλα, οι συμβατικές τεχνολογίες που χρησιμοποιούνται για την παραγωγή ηλεκτρικής ισχύος, για τις μεταφορές και σε άλλους τομείς της καθημερινότητας, βασίζονται κυρίως στη χρήση ορυκτών καυσίμων. Με δεδομένα τα προβλήματα που επιφέρει στο περιβάλλον η χρήση των ορυκτών καυσίμων, την αυξανόμενη τιμή τους και τις επιπτώσεις στην παγκόσμια οικονομία εξαιτίας αυτής, όπως επίσης και την σταδιακή μείωση των αποθεμάτων τους, προκύπτει η ανάγκη για υιοθέτηση νέων τεχνολογιών για παραγωγή ισχύος από ηπιότερες προς το περιβάλλον πηγές, με στόχο την απεξάρτηση από την χρήση ορυκτών καυσίμων, καθώς και την αποδοτικότερη παραγωγή ισχύος. Σε αυτή την κατεύθυνση έχουν προταθεί νέες τεχνολογίες, με υψηλές, σε σχέση με τις συμβατικές τεχνολογίες, αποδόσεις, οι οποίες σε συνδυασμό με τη χρήση εναλλακτικών καυσίμων πιθανολογείται ότι θα δώσουν λύση στο πρόβλημα της κάλυψης των ενεργειακών απαιτήσεων.

1.2 Το Υδρογόνο ως εναλλακτικό καύσιμο

Για την αντικατάσταση των ορυκτών καυσίμων έχουν γίνει πολλές προτάσεις. Η πιο ισχυρή και ενδιαφέρουσα πρόταση σχετίζεται με τη χρήση υδρογόνου. Το υδρογόνο αποτελεί κατά την καύση του το πιο καθαρό καύσιμο, καθώς έχει ως μοναδικό προϊόν το νερό. Η χρήση του επομένως, όσον αφορά στις επιπτώσεις προς το περιβάλλον, φαντάζει ιδανική. Ωστόσο, πολλά προβλήματα που σχετίζονται με την παραγωγή, αποθήκευση και διανομή του, αποτελούν ανασταλτικούς παράγοντες προς την ευρεία υιοθέτηση τεχνολογιών που στηρίζονται στη χρήση του.

Παρά τα όποια εμπόδια προς την εξάπλωση των τεχνολογιών υδρογόνου, τα πολλά πλεονεκτήματα που διαθέτει το υδρογόνο κατά την χρήση του, έχουν οδηγήσει σε συντονισμένες προσπάθειες για την ανάπτυξη και εξάπλωση

τεχνολογιών που χρησιμοποιούν το υδρογόνο. Έντονες ερευνητικές προσπάθειες εστιάζονται στην ανάπτυξη και βελτιστοποίηση τεχνολογιών παραγωγής υδρογόνου (ηλεκτρόλυση με ηλεκτρική ενέργεια από ΑΠΕ, καταλυτική αναμόρφωση υδρογονανθράκων, αεριοποίηση βιομάζας κ.ά.), στην ανάπτυξη των τεχνολογιών αποθήκευσης υδρογόνου (υπό πίεση, σε υγρή μορφή, χημικά υδρίδια, υδρίδια μετάλλων κ.ά.) και μείωση του υψηλού κόστους τους, και τέλος στην ανάπτυξη τεχνολογιών που θα χρησιμοποιούν αποδοτικά το υδρογόνο, είτε με τη χρήση του σε κλασικές μηχανές εσωτερικής καύσης, είτε ως καύσιμο σε καταλυτικούς αντιδραστήρες, είτε σε νέες τεχνολογίες, όπως είναι για παράδειγμα οι κυψελίδες καυσίμου.

1.3 Κυψελίδες καυσίμου

Ήδη από το 1839, ο William Grove διατύπωσε την βασική αρχή λειτουργίας των κυψελίδων καυσίμου, η οποία παραμένει μέχρι και σήμερα αναλλοίωτη:

Η κυψελίδα καυσίμου είναι μια ηλεκτροχημική συσκευή η οποία μετατρέπει συνεχώς την χημική ενέργεια του καυσίμου σε ηλεκτρική ενέργεια (και ποσότητα θερμότητας) για όσο διάστημα παρέχονται καύσιμο και οξειδωτικό.

Κατά συνέπεια, οι κυψελίδες καυσίμου έχουν ομοιότητες τόσο με τις κοινές μπαταρίες, με τις οποίες μοιράζονται την ηλεκτροχημική φύση της διαδικασίας παραγωγής ενέργειας, όσο και με τις συμβατικές μηχανές, οι οποίες σε αντίθεση με τις μπαταρίες, λειτουργούν συνεχώς όταν τροφοδοτούνται από κάποιου είδους καύσιμο. Ωστόσο, οι αναλογίες σταματούν εδώ, καθώς, αντίθετα με τις μπαταρίες, οι κυψελίδες καυσίμου δεν χρειάζονται επαναφόρτιση και σε αντίθεση με τις συμβατικές μηχανές, η λειτουργία τους είναι πιο αποδοτική, αφού δεν περιορίζονται από την θεωρητική απόδοση του Carnot. Τέλος, στην περίπτωση που ως καύσιμο χρησιμοποιείται το υδρογόνο, τα προϊόντα της ηλεκτροχημικής διεργασίας είναι ηλεκτρική ενέργεια και καθαρό νερό. Εν γένει, οι κυψελίδες καυσίμου είναι δυνατό να λειτουργήσουν με διάφορα καύσιμα και οξειδωτικά. Ωστόσο, η έρευνα έχει εστιαστεί στη χρήση συνηθισμένων καυσίμων ή παραγώγων τους και κυρίως υδρογόνου, το οποίο είναι δυνατό να παραχθεί από ένα πλήθος ορυκτών ή ανανεώσιμων καυσίμων, ενώ ως οξειδωτικό χρησιμοποιείται κυρίως το οξυγόνο το οποίο είναι διαθέσιμο στον αέρα. Επειδή λοιπόν η έρευνα εστιάζεται

κυρίως γύρω από τη χρήση υδρογόνου και λαμβάνοντας υπόψη τα παραπάνω, οι κυψελίδες καυσίμου ονομάζονται και *μηχανές μηδενικής εκπομπής ρύπων* και θεωρούνται ως η πλέον υποσχόμενη «καθαρή» τεχνολογία για παραγωγή ισχύος.

Ανατομία μιας κυψελίδας καυσίμου

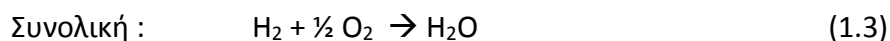
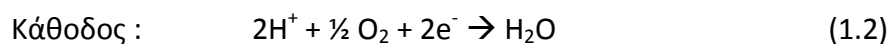
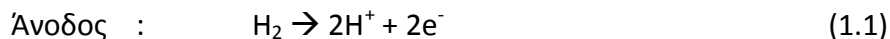
Η βασική δομή μιας κυψελίδας καυσίμου αποτελείται από ένα στρώμα ηλεκτρολύτη, ο οποίος βρίσκεται ανάμεσα στα ηλεκτρόδια της ανόδου και της καθόδου (Σχήμα 1.1). Στην άνοδο πραγματοποιείται η ηλεκτροχημική οξείδωση του καυσίμου, ενώ στην κάθοδο η ηλεκτροχημική αναγωγή του οξειδωτικού μέσου (συνήθως οξυγόνο ή αέρας).



Σχήμα 1. 1: Δομή μιας κυψελίδας καυσίμου

Τα δύο ηλεκτρόδια συνδέονται με εξωτερικό κύκλωμα μέσω του οποίου κινούνται τα ηλεκτρόνια που απελευθερώνονται κατά την οξείδωση του καυσίμου στην άνοδο. Στην τυπική μορφή του σχήματος, το υδρογόνο τροφοδοτείται στο τμήμα της ανόδου και το οξυγόνο στο τμήμα της καθόδου. Αυτά, μέσω μιας συνολικής χημικής ωθούσας δύναμης αντιδρούν παράγοντας νερό, με ταυτόχρονη έκλυση θερμότητας. Στο κελί καυσίμου, παρόλα αυτά, η απλή αυτή χημική αντίδραση παρεμποδίζεται από τον ηλεκτρολύτη που εξυπηρετεί σαν φράγμα στη διάχυση των δύο αερίων από το ένα ηλεκτρόδιο προς το άλλο, ενώ ταυτόχρονα επιτρέπει τη μεταφορά ιόντων. Έτσι, για παράδειγμα, όταν ο ηλεκτρολύτης είναι πρωτονιακός αγωγός, το υδρογόνο θα οξειδωθεί στην άνοδο προς σχηματισμό πρωτονίων και ηλεκτρονίων. Τα πρωτόνια, αφού διέλθουν μέσω του ηλεκτρολύτη, θα αντιδράσουν στην κάθοδο με το οξυγόνο και τα ηλεκτρόνια που έρχονται από την άνοδο. Η ροή του ιοντικού φορτίου μέσω του ηλεκτρολύτη πρέπει να

εξισορροπείται από τη ροή των ηλεκτρονίων που γίνεται μέσω του εξωτερικού κυκλώματος, και είναι ακριβώς αυτή η ισορροπία που παράγει την ηλεκτρική ενέργεια. Συνολικά το φαινόμενο μπορεί να περιγραφεί από τις εξής αντιδράσεις:



Ανάλογα με τον τύπο του ηλεκτρολύτη που χρησιμοποιείται, οι κυψελίδες καυσίμου ταξινομούνται σε διάφορα είδη, και οι παραπάνω αντιδράσεις διαφοροποιούνται ελαφρώς, καθώς είναι διαφορετικό το ιόν που κινείται μέσα από τον ηλεκτρολύτη. Έτσι κατά περίπτωση, είναι δυνατό να κινηθούν πρωτόνια, υδροξύλια, οξειδία ή ανθρακικά ιόντα. Στον Πίνακα 1.1 παρουσιάζονται συνοπτικά τα διάφορα είδη κυψελίδων καυσίμου με τα ιδιαίτερα χαρακτηριστικά της κάθε περίπτωσης.

Πίνακας 1.1: Τύποι των κυψελίδων καυσίμου και χαρακτηριστικά λειτουργίας τους

Τύπος Κελιού	Ηλεκτρολύτης	Ιόν	Θερμοκρασία Λειτουργίας	Καύσιμο	Ηλεκτρική Απόδοση (συστήματος)	Ισχύς / Εφαρμογές
Αλκαλικό (AFC)	KOH	OH ⁻	60-120 °C	Καθαρό H ₂	35-55%	<5kW ιδικές εφαρμογές (στρατός, διάστημα)
Πολυμερικής Μεμβράνης (PEFC)	Στερεό Πολυμερές (Nafion [®])	H ⁺	50-100 °C	Καθαρό H ₂ (με αντοχή σε CO ₂)	35-45%	5-250kW Αυτοκίνητα, δορυφόροι συσκευές
Φωσφορικού Οξέως (AFC)	Φωσφορικό Οξύ	H ⁺	~220 °C	Καθαρό H ₂ (με αντοχή σε CO ₂ και περίπου 1% CO)	40%	200kW
Τηγμένων Ανθρακικών Αλάτων (MCFC)	Ανθρακικά Άλατα Λιθίου και Καλίου	CO ₃ ²⁻	~ 650 °C	H ₂ , CO, CH ₄ , άλλοι υδρογονάνθρακες (με αντοχή σε CO ₂)	>50%	200kW-MW Αυτόνομες Μονάδες
Στερεού Οξειδίου (SOFC)	Ηλεκτρολύτης Στερεού Οξειδίου (ύττρια, ζιρκόνια)	O ²⁻	600-1000 °C	H ₂ , CO, CH ₄ , άλλοι υδρογονάνθρακες (με αντοχή σε CO ₂)	>50%	200kW-MW Αυτόνομες Μονάδες

Όπως γίνεται φανερό, κάθε τύπος κυψελίδας, έχει ένα χαρακτηριστικό εύρος θερμοκρασίας λειτουργίας, το οποίο σε μεγάλο βαθμό καθορίζεται από τις ιδιότητες του ηλεκτρολύτη που χρησιμοποιείται. Η θερμοκρασία λειτουργίας με τη σειρά της καθορίζει αφενός τις ιδιότητες που απαιτείται να διαθέτουν τα υπόλοιπα συστατικά μέρη της κυψελίδας (καταλύτες, στοιχεία διασύνδεσης, διπολικοί δίσκοι κτλ.), αφετέρου καθορίζει έως ένα σημείο τις διεργασίες που λαμβάνουν χώρα στην κυψελίδα κατά τη λειτουργία της, την απόδοση των ηλεκτροχημικών αντιδράσεων και εν γένει τη συνολική απόδοση της κυψελίδας.

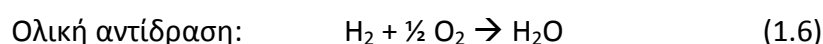
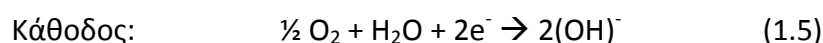
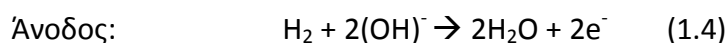
Κυψελίδες καυσίμου ηλεκτρολύτη πολυμερικής μεμβράνης (PEMFC)

Οι κυψελίδες καυσίμου πολυμερικής μεμβράνης χρησιμοποιούν ως ηλεκτρολύτη κάποιο στερεό πολυμερές το οποίο είναι πρωτονιακός αγωγός και για το λόγο αυτό είναι γνωστές και ως κυψέλες καυσίμου μεμβράνης αγωγής πρωτονίων (polymer exchange membrane fuel cells). Περισσότερες λεπτομέρειες για αυτό το είδος θα δοθούν σε επόμενη παράγραφο.

Κυψελίδες καυσίμου αλκαλικού ηλεκτρολύτη (AFC)

Ο ηλεκτρολύτης των κελιών καυσίμου αυτής της κατηγορίας είναι πυκνό διάλυμα (85%κ.β.) KOH, για κελιά που λειτουργούν σε υψηλότερη θερμοκρασία (~250°C), ή αραιότερο διάλυμα (35 ως 50% κ.β.) KOH για λειτουργία σε χαμηλότερες θερμοκρασίες (<120°C). Ο ηλεκτρολύτης διατηρείται σε μια μήτρα (συνήθως από αμίαντο), και ένα πλήθος ηλεκτροκαταλυτών μπορεί να χρησιμοποιηθεί (π.χ., Ni, Ag, οξείδια μετάλλου και ευγενή μέταλλα).

Οι αντιδράσεις που λαμβάνουν χώρα σε ένα αλκαλικό ηλεκτροχημικό κελί είναι οι ακόλουθες :



Η τροφοδοσία του καυσίμου περιορίζεται σε μη-αντιδρώντα στοιχεία, εκτός από υδρογόνο. Το CO αποτελεί δηλητήριο και το CO₂ αντιδρά με το KOH προς σχηματισμό K₂CO₃, αλλοιώνοντας έτσι τον ηλεκτρολύτη. Ακόμα και μικρή ποσότητα CO₂ στον αέρα θεωρείται εν δυνάμει δηλητήριο για το αλκαλικό κελί. Γενικά, καταλληλότερο καύσιμο για τα AFC θεωρείται το υδρογόνο, ωστόσο και ορισμένα DCFC χρησιμοποιούν (διαφορετικούς) αλκαλικούς ηλεκτρολύτες.

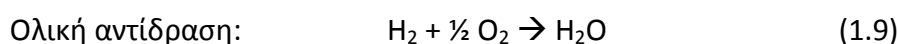
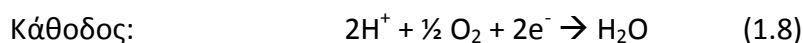
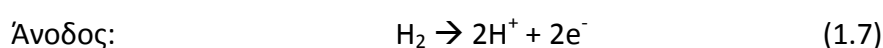
Πλεονεκτήματα: Το κυριότερο χαρακτηριστικό των AFC είναι η άριστη λειτουργία τους με υδρογόνο (H₂) και οξυγόνο (O₂), σε σύγκριση με άλλα κελιά καυσίμου, η οποία οφείλεται στην υψηλή ενεργότητα των καθοδικών ηλεκτροκαταλυτών προς την αναγωγή του O₂ σε αλκαλικό περιβάλλον, όπως επίσης και η δυνατότητα χρήσης διάφορων ηλεκτρο-καταλυτών.

Μειονεκτήματα: Η ευαισθησία του ηλεκτρολύτη στην παρουσία CO₂ κάνει απαραίτητη τη χρήση υδρογόνου υψηλής καθαρότητας ως καυσίμου. Συνεπώς, η χρήση αναμορφωτή θα απαιτούσε ένα πολύ αποδοτικό σύστημα απομάκρυνσης CO και CO₂. Ακόμη, αν ως οξειδωτικό χρησιμοποιείται αέρας, θα πρέπει πάλι να απομακρύνεται το CO₂. Παρά το γεγονός ότι αυτές οι απαιτήσεις δεν είναι τεχνικώς δύσκολο να εφαρμοστούν, η επίδρασή τους στο μέγεθος και την συνολική απόδοση του συστήματος είναι σαφώς αρνητική.

Κυψελίδες καυσίμου ηλεκτρολύτη φωσφορικού οξέως (PAFC)

Με τυπική θερμοκρασία λειτουργίας μεταξύ 150 και 220 °C, τα κελιά καυσίμου αυτής της κατηγορίας χρησιμοποιούν ως ηλεκτρολύτη πυκνό διάλυμα φωσφορικού οξέως (95% κ.β. σε φορέα SiC). Σε χαμηλότερες θερμοκρασίες η ιοντική αγωγιμότητα του ηλεκτρολύτη είναι περιορισμένη, ενώ και ο ηλεκτροκαταλύτης Pt της ανόδου δηλητηριάζεται έντονα από τη παρουσία CO.

Οι αντιδράσεις που λαμβάνουν χώρα σε ένα ηλεκτροχημικό κελί φωσφορικού οξέος είναι οι ακόλουθες :



Τα PAFC έχουν αναπτυχθεί κυρίως για χρήση σε ακίνητες εφαρμογές και τόσο στις ΗΠΑ όσο και στην Ιαπωνία, πολλές μονάδες βρίσκονται ήδη σε λειτουργία. Εξάλλου, είναι από τις λίγες κυψελίδες καυσίμου που διατίθενται για εμπορική χρήση. Όμως, ο ρυθμός ανάπτυξής τους έχει μειωθεί την τελευταία δεκαετία καθώς έχει ευνοηθεί η ανάπτυξη των PEFC.

Πλεονεκτήματα: Τα PAFC είναι πολύ λιγότερο ευαίσθητα στο CO σε σχέση με τα PEFC και τα AFC και αντέχουν στην ύπαρξη μέχρι και 1% CO. Η θερμοκρασία λειτουργίας τους επιτρέπει μια ευελιξία στο σχεδιασμό όσον αφορά στη διαχείριση της θερμότητας. Έχουν αναφερθεί συστήματα PAFC με απόδοση συστήματος περίπου 37 – 42 % (με βάση τη χαμηλή θερμογόνο δύναμη, LHV, φυσικού αερίου ως καύσιμο), η οποία είναι υψηλότερη από τις αντίστοιχες αποδόσεις συστημάτων PEFC (αλλά χαμηλότερη από αυτές συστημάτων SOFC ή MCFC). Επιπλέον, η απορριπτόμενη θερμότητα από τα PAFC μπορεί να χρησιμοποιηθεί άμεσα στις περισσότερες εμπορικές ή βιομηχανικές εφαρμογές συμπαραγωγής.

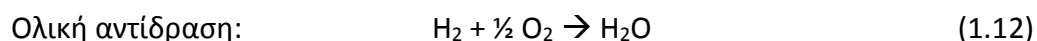
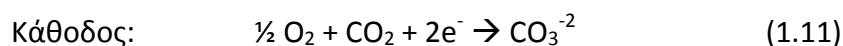
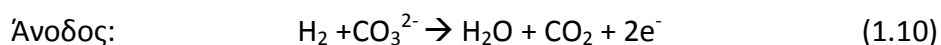
Μειονεκτήματα: Η αναγωγή του οξυγόνου στην πλευρά της καθόδου είναι πιο αργή σε σχέση με τα AFC, και απαιτεί τη χρήση καταλύτη Pt. Παρότι λιγότερο περίπλοκη από την αντίστοιχη για τα PEFC, η προ-επεξεργασία του καυσίμου είναι απαραίτητη και στα PAFC, περιλαμβάνοντας έναν αντιδραστήρα water gas shift για να επιτευχθεί η επιθυμητή απόδοση. Τέλος, η ιδιαίτερα διαβρωτική φύση του

φωσφορικού οξέως, κάνει αναγκαία τη χρήση ακριβών υλικών στη συστοιχία (όπως διπολικούς δίσκους από γραφίτη).

Κυψελίδες καυσίμου τηγμένων ανθρακικών αλάτων (MCFC)

Ο ηλεκτρολύτης σε αυτό το κελί είναι συνήθως ένας συνδυασμός από ανθρακικά άλατα αλκαλίων, ο οποίος βρίσκεται σε μια κεραμική μήτρα LiAlO_2 . Το κελί λειτουργεί σε θερμοκρασία περίπου $600 - 700^\circ\text{C}$ όπου το άλας σχηματίζει ένα υψηλά αγωγίμο τήγμα. Λόγω της υψηλής θερμοκρασίας, δεν είναι απαραίτητη η χρήση ευγενών μετάλλων ως καταλυτών. Έτσι, στην άνοδο χρησιμοποιείται Ni και στην κάθοδο οξείδιο νικελίου, που έχουν επαρκή καταλυτική δράση στο συγκεκριμένο θερμοκρασιακό εύρος. Για τον ίδιο λόγο, η χρήση απλών υδρογονανθράκων είναι δυνατή, αφού μπορεί να γίνει αναμόρφωσή τους εσωτερικά στο κελί.

Οι αντιδράσεις που λαμβάνουν χώρα σε ένα ηλεκτροχημικό κελί τηγμένων ανθρακικών αλάτων είναι οι ακόλουθες :



Η ανάπτυξη των κελιών αυτού του τύπου, λόγω του μεγάλου μεγέθους και βάρους που έχουν, όπως και λόγω του μεγάλου χρόνου εκκίνησης που απαιτείται, έχει περιοριστεί για εφαρμογές σε σταθερές μονάδες παραγωγής ενέργειας ή για χρήση σε πλοία και υποβρύχια, όπου αυτά τα ιδιαίτερα χαρακτηριστικά δεν έχουν μεγάλη επίπτωση. Επίσης, η ανάπτυξη και εξέλιξή τους γίνεται για ένα ευρύ φάσμα συμβατικών ή και ανανεώσιμων καυσίμων. Παρόλο που την τελευταία δεκαετία έχει σημειωθεί κάμψη στην ανάπτυξή τους, τα MCFC έχουν ήδη εφαρμοστεί σε πολλές πιλοτικές μονάδες, περισσότερο ίσως από κάθε άλλο τύπο κυψελίδων καυσίμου.

Πλεονεκτήματα: Η σχετικά υψηλή θερμοκρασία λειτουργίας των MCFC (650°C) επιτρέπει τη χρήση φθηνών ηλεκτρο-καταλυτών, όπως το νικέλιο, ευελιξία ως προς τη χρήση καυσίμων και υψηλές αποδόσεις της τάξης του 40-50%. Επιπλέον, η απορριπτόμενη θερμότητα, που βρίσκεται σε υψηλή θερμοκρασία, επιτρέπει τη χρήση

ενός ανώτερου κύκλου ανεβάζοντας την συνολική απόδοση του συστήματος περίπου σε 50-60%.

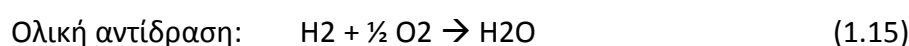
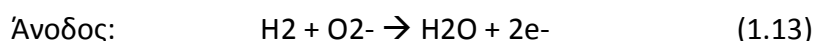
Μειονεκτήματα: Η κύρια πρόκληση που πρέπει να αντιμετωπίσουν οι μελετητές των MCFC είναι η ανάγκη για χρήση ακριβών υλικών στην κατασκευή του κελιού, με υψηλή αντοχή στη διαβρωτική φύση του ηλεκτρολύτη, αλλά και αντοχή στην υψηλή θερμοκρασία λειτουργίας, η οποία επιδρά αρνητικά στην μηχανική αντοχή του κελιού και κατά συνέπεια στο χρόνο ζωής του. Επίσης, η ανάγκη για παροχή CO₂ στην κάθοδο, συνήθως με ανακυκλοφορία από την έξοδο της ανόδου, ώστε να σχηματίζεται το ανθρακικό ιόν, περιπλέκει τη δομή του κελιού. Οι υψηλές αντιστάσεις λόγω επαφής και η αντίσταση στη κάθοδο περιορίζει την πυκνότητα ισχύος σε περίπου 100 – 200 mW/cm² για συνήθη δυναμικά λειτουργίας.

Κυψελίδες καυσίμου ηλεκτρολύτη στερεού οξειδίου (SOFC)

Σε αυτή την περίπτωση, ο ηλεκτρολύτης είναι ένα στερεό, μη-πορώδες οξείδιο μετάλλου, συνήθως ζιρκόνια σταθεροποιημένη με ύττρια (Y₂O₃-stabilized ZrO₂). Το κελί λειτουργεί σε θερμοκρασίες από 600-1000°C όπου είναι δυνατή η μεταφορά ιόντων οξυγόνου διαμέσου του ηλεκτρολύτη. Το υλικό της ανόδου είναι συνήθως κάποιο κεραμικό από Co-ZrO₂ ή Ni-ZrO₂, και το αντίστοιχο υλικό της καθόδου είναι LaMnO₃ ντοπαρισμένο με στρόντιο Sr.

Στα πρώτα στάδια ανάπτυξης των SOFC, η περιορισμένη αγωγιμότητα των ηλεκτρολυτών απαιτούσε θερμοκρασίες λειτουργίας κοντά στους 1000°C, πρόσφατα όμως, η θερμοκρασία λειτουργίας μειώθηκε με χρήση λεπτότερου ηλεκτρολύτη και βελτιωμένης καθόδου σε περίπου 650 – 850°C. Ορισμένοι κατασκευαστές SOFC τα τελευταία χρόνια προσπαθούν να πετύχουν περαιτέρω μείωση της θερμοκρασίας.

Οι αντιδράσεις που λαμβάνουν χώρα σε ένα ηλεκτροχημικό κελί στερεού ηλεκτρολύτη είναι οι ακόλουθες :



Συντονισμένες προσπάθειες για την εξέλιξη των SOFC έχουν συμβάλλει σημαντικά στην ανάπτυξη SOFC επίπεδης γεωμετρίας με λεπτό ηλεκτρολύτη.

Αποτέλεσμα της συνεχούς βελτίωσης της απόδοσης των SOFC είναι το μεγάλο εύρος εφαρμογών όπου μπορούν να χρησιμοποιηθούν, όπως σε ακίνητες μονάδες παραγωγής ισχύος, ως κύρια ή βοηθητική πηγή ενέργειας για κίνηση οχημάτων και άλλες περισσότερο εξειδικευμένες εφαρμογές.

Πλεονεκτήματα: Τα SOFC έχουν την μεγαλύτερη περίοδο συνεχούς έρευνας και ανάπτυξης, από την δεκαετία του '50. Η στερεά φύση του ηλεκτρολύτη, επιτρέπει τη κατασκευή κελιών διαφόρων γεωμετριών, όπως κυλινδρικής, επίπεδης, ή μονολιθικής. Η κεραμική σύνθεση του κελιού εκμηδενίζει πιθανά προβλήματα λόγω διάβρωσης. Η κινητική των κελιών SOFC είναι αρκετά γρήγορη, ενώ το μονοξείδιο του άνθρακα δεν προκαλεί προβλήματα, αντίθετα μπορεί να χρησιμοποιηθεί κατευθείαν ως καύσιμο, όπως και στα MCFC. Τα υλικά που χρησιμοποιούνται για την κατασκευή του κελιού δεν είναι ιδιαίτερα ακριβά. Κελιά SOFC επίπεδης γεωμετρίας έχει αποδειχθεί ότι επιτυγχάνουν πυκνότητες ισχύος παραπλήσιες των PEFC. Όπως και στην περίπτωση των MCFC, η υψηλή θερμοκρασία λειτουργίας επιτρέπει τη χρήση της απορριπτόμενης θερμότητας για συμπαραγωγή, ανεβαζοντας την απόδοση του απλού συστήματος από 40% σε πάνω από 50% για υβριδικά συστήματα, ενώ υπάρχει η δυνατότητα επίτευξης αποδόσεων ακόμα και άνω του 60%.

Μειονεκτήματα: Η υψηλή θερμοκρασία, εκτός από πλεονεκτήματα έχει και μειονεκτήματα. Είναι δυνατό να παρουσιαστούν ασυνέχειες μεταξύ των υλικών λόγω διαφορετικής θερμικής διαστολής, με αποτέλεσμα να δυσχεραίνεται η στεγανοποίηση σε διατάξεις επίπεδης γεωμετρίας. Επίσης, λόγω της υψηλής θερμοκρασίας, υπάρχουν αρκετοί περιορισμοί στην επιλογή των υλικών και γίνεται δυσκολότερη η διαδικασία παρασκευής του κελιού. Όλα τα παραπάνω προκαλούν την μείωση της πυκνότητας ισχύος της συστοιχίας (η οποία όμως παραμένει σημαντικά μεγαλύτερη από τα PAFC και τα MCFC), και μείωση του χρόνου ζωής του κελιού (που επίσης παραμένει μεγαλύτερη από την αντίστοιχη των MCFC και των PEFC).

1.3.1 Θερμοδυναμική και Ηλεκτροχημεία

Στη συνέχεια, παρουσιάζονται μερικά στοιχεία που αφορούν στη θερμοδυναμική ανάλυση του ηλεκτροχημικού συστήματος, ξεκινώντας από την

παρουσίαση της απόδοσης μιας θερμικής μηχανής, η οποία συγκρίνεται με την αντίστοιχη απόδοση της κυψελίδας.

Είναι γνωστό ότι η θερμική απόδοση η_{th} μιας θερμικής μηχανής ισούται με:

$$\eta_{th} = \frac{W_{net}}{Q_{in}} \quad (1.16)$$

όπου με Q_{in} παριστάνεται η ολική θερμότητα που παρέχεται από την καύση και με W_{net} το καθαρό έργο που παράγεται.

Η μέγιστη απόδοση μιας θερμικής μηχανής καθορίζεται από τον θεωρητικό, αντιστρεπτό κύκλο του Carnot και υπακούει υποχρεωτικά στον περιορισμό του. Σύμφωνα με αυτόν τον περιορισμό, μία μηχανή που λειτουργεί μεταξύ δύο πηγών θερμότητας, σε θερμοκρασίες T_H και T_L ($T_H > T_L$) έχει μια μέγιστη θεωρητική απόδοση, η οποία εξαρτάται από το λόγο της χαμηλής προς την υψηλή θερμοκρασία. Η χαμηλή είναι, συνήθως, η θερμοκρασία περιβάλλοντος, οπότε η απόδοση καθορίζεται από την υψηλότερη θερμοκρασία του κύκλου.

$$\eta_{th,Carnot} = 1 - \frac{T_L}{T_H} \quad (1.17)$$

Όλες οι μη-αντιστρεπτές θερμικές μηχανές οι οποίες λειτουργούν μεταξύ των ίδιων θερμοκρασιών T_L και T_H έχουν μικρότερες αποδόσεις από την θεωρητική. Μια πραγματική θερμική μηχανή δεν μπορεί να φτάσει την μέγιστη θεωρητική απόδοση και αυτό οφείλεται στο γεγονός ότι το καύσιμο κατά τη διεργασία της καύσης χάνει ένα μέρος της χημικής του ενέργειας σε μη αντιστρεπτές διεργασίες, υπάρχουν απώλειες από τις αναντιστρεπτότητες που εμφανίζουν τα κινητά μέρη των θερμικών μηχανών και γενικά είναι αδύνατο να απαλειφθούν όλοι οι παράγοντες αναντιστρεπτότητας σε ένα πραγματικό κύκλο.

Σε αντίθεση με τις θερμικές μηχανές, οι κυψελίδες καυσίμου λειτουργούν σχεδόν ισοθερμοκρασιακά, εφόσον η συνολική διεργασία λαμβάνει χώρα σε σταθερή θερμοκρασία. Επομένως, το μεγαλύτερο ποσοστό της χημικής ενέργειας των αντιδρώντων μετατρέπεται σε ηλεκτρική και μόνο ένα μικρό ποσοστό μετατρέπεται σε θερμότητα. Επίσης, οι κυψέλες καυσίμου δεν περιλαμβάνουν κινητά μέρη, με αποτέλεσμα οι αποδόσεις τους να είναι ιδιαίτερα υψηλές.

Στις κυψελίδες καυσίμου δεν ισχύουν οι περιορισμοί του κύκλου Carnot σχετικά με τη μέγιστη θερμοκρασία. Το μέγιστο έργο, $W_{max,cell}$, ισούται με τη μεταβολή της ελεύθερης ενέργειας του Gibbs, ΔG , μεταξύ των προϊόντων και των αντιδρώντων και αντιπροσωπεύει την ενέργεια που είναι διαθέσιμη για παραγωγή έργου:

$$W_{max,cell} = - \Delta G \quad (1.18)$$

Το ηλεκτρικό έργο που παράγεται οφείλεται στην κίνηση των ηλεκτρονίων λόγω της διαφοράς δυναμικού E που αναπτύσσεται στα ηλεκτρόδια, συμβολίζεται με W_{cell} και εκφράζεται από την παρακάτω σχέση:

$$W_{cell} = n_e F E \quad (1.19)$$

όπου με n_e παριστάνεται ο αριθμός των μεταφερόμενων ηλεκτρονίων ανά mole καυσίμου και με F η σταθερά του Faraday (96484.6 Cb/mol).

Προκύπτει ότι η απόδοση των κυψελίδων καυσίμου δίνεται από τη σχέση:

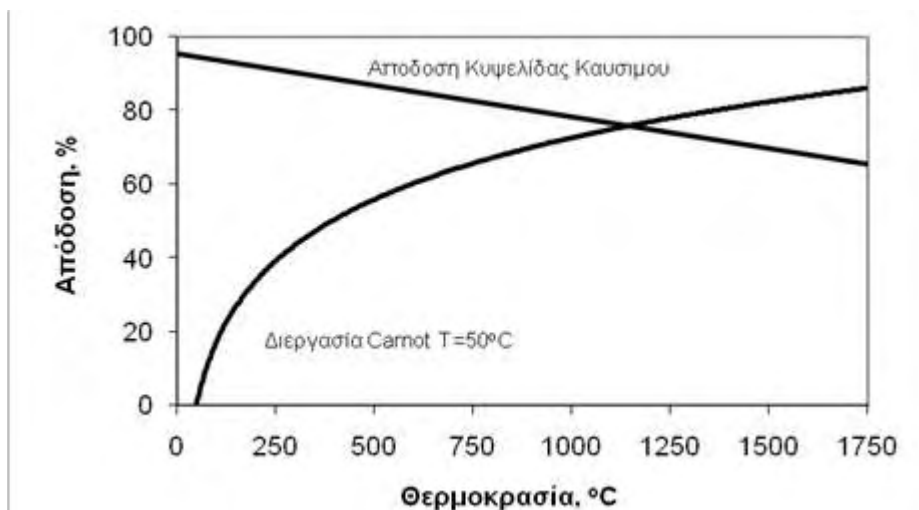
$$\eta_{th,cell} = \frac{n_e F E}{HHV} \quad (1.20)$$

όπου το Q_{in} έχει αντικατασταθεί από την μέγιστη θερμογόνο δύναμη του καυσίμου, HHV (High Heating Value).

Η μέγιστη θερμική απόδοση για ένα ηλεκτροχημικό κελί σχετίζεται με το δυναμικό ανοιχτού κυκλώματος, E^o , στην κατάσταση ισορροπίας, όπου δεν παράγεται ηλεκτρικό ρεύμα από το κελί:

$$\eta_{th,max} = \frac{n_e F E^o}{HHV} \quad (1.21)$$

Στο σχήμα Σχήμα 1.2 γίνεται σύγκριση της θερμικής απόδοσης των κυψελίδων καυσίμου με την αντίστοιχη μιας θερμικής μηχανής.



Σχήμα 1. 2: Σύγκριση απόδοσης κυψελίδας καυσίμου και θερμικής μηχανής (Carnot)

Είναι εμφανές ότι η απόδοση μιας θερμικής μηχανής αυξάνεται, καθώς η θερμοκρασία μεγαλώνει, εφόσον αυξάνεται η μέγιστη θερμική απόδοση από τον κύκλο του Carnot. Μάλιστα, η αύξηση αυτή είναι ιδιαίτερα έντονη μέχρι τους 1000°C. Αντίθετα, η απόδοση ενός κελιού καυσίμου παρουσιάζει μια σχετική μείωση με την αύξηση της θερμοκρασίας, η οποία αποδίδεται στην μείωση της ενέργειας Gibbs και συνεπάγεται την αντίστοιχη μείωση του μέγιστου παραγόμενου ηλεκτρικού έργου.

Ηλεκτροχημική Κινητική

Η ηλεκτροχημική κινητική θεωρία είναι δυνατόν να καθορίσει το μηχανισμό και την ταχύτητα των ηλεκτροχημικών αντιδράσεων που λαμβάνουν χώρα στα ηλεκτρόδια ανόδου και καθόδου ενός στοιχείου καυσίμου.

Η ηλεκτροχημική αντίδραση που πραγματοποιείται στη διεπιφάνεια ηλεκτροδίου/ηλεκτρολύτη εξαρτάται τόσο από το είδος του ηλεκτρολύτη, όσο και από το καύσιμο με το οποίο τροφοδοτείται το κελί.

Η γενική ημι-αντίδραση οξείδωσης του αντιδρώντος A, που λαμβάνει χώρα στο ηλεκτρόδιο της ανόδου, είναι:

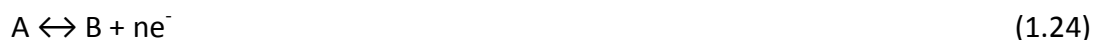


όπου n είναι ο αριθμός των μεταφερόμενων ηλεκτρονίων.

Κατά την αντίθετη κατεύθυνση πραγματοποιείται, στην κάθοδο, η ημι-αντίδραση αναγωγής του οξειδωτικού (B) προς το σχηματισμό του A:



Έτσι, η συνολική αντίδραση της διεργασίας δίνεται από την παρακάτω εξίσωση:



Το ρεύμα ανταλλαγής I_0 , το οποίο αποτελεί ένα από τα βασικά χαρακτηριστικά που καθορίζουν τη συμπεριφορά των ηλεκτροδίων, ορίζεται σαν ο ρυθμός οξείδωσης ή αναγωγής μιας ημι-αντίδρασης, σε κατάσταση ισορροπίας. Εκφράζεται σε ποσότητα ρεύματος (ή πυκνότητας ρεύματος) και αναφέρεται στο ρεύμα που αναπτύσσεται κατά τη συνολική αντίδραση. Αντίστοιχα, κατά την οξείδωση του αντιδρώντος (ανοδική αντίδραση) αναπτύσσεται το ανοδικό ρεύμα I_a , ενώ κατά την αναγωγή (καθοδική αντίδραση) αναπτύσσεται το καθοδικό I_c .

Στην κατάσταση ισορροπίας, οι δυο ημι-αντιδράσεις πραγματοποιούνται με ίσους ρυθμούς, με αποτέλεσμα τα παραγόμενα ρεύματα να εξισορροπούνται, λαμβάνοντας αριθμητική τιμή ίση με το ρεύμα ανταλλαγής ($I_0 = I_a = -I_c$). Τότε το δυναμικό του ηλεκτροδίου ταυτίζεται με το δυναμικό ισορροπίας, E_0 . Σε κάθε άλλη περίπτωση το E αποτελεί το πραγματικό δυναμικό. Η διαφορά $E - E_0$ (πραγματικό δυναμικό – δυναμικό ισορροπίας) καλείται υπέρταση και συμβολίζεται με η . Έτσι:

$$\eta = E - E_0 \quad (1.25)$$

Κατά συνέπεια, η υπέρταση μπορεί να οριστεί ως η απόκλιση από το δυναμικό ισορροπίας. Χαρακτηρίζεται ως ανοδική (θετική υπέρταση) όταν η πυκνότητα ρεύματος είναι θετική, οπότε $E > E_0$, και ως καθοδική όταν η πυκνότητα ρεύματος είναι αρνητική, οπότε $E < E_0$.

Για τον ορισμό του δυναμικού του συστήματος είναι αναγκαία η παράθεση της εξίσωσης του Nernst, η οποία αποτελεί τη βασική σχέση της ηλεκτροχημικής κινητικής.

Αν θεωρηθεί η γενική συνολική αντίδραση:



τότε η εξίσωση του Nernst, δίνεται από την σχέση :

$$E = E^0 - \frac{RT}{n_e F} \ln \frac{P_M^m P_N^n}{P_A^a P_B^b} \quad (1.27)$$

όπου με P παριστάνονται οι μερικές πιέσεις αντιδρώντων και προϊόντων και με n_e ο αριθμός των μεταφερόμενων ηλεκτρονίων.

Η πυκνότητα ρεύματος I που διαρρέει το ηλεκτρόδιο μπορεί να εκφραστεί συναρτήσει της υπέρτασης, μέσω της εξίσωσης Butler – Volmer, που αποτελεί άλλη μια θεμελιώδη σχέση της ηλεκτροχημικής κινητικής, σύμφωνα με την παρακάτω εξίσωση :

$$I = I_0 \left[\exp\left(\frac{\alpha_a F \eta}{RT}\right) - \exp\left(\frac{\alpha_c F \eta}{RT}\right) \right] \quad (1.28)$$

όπου I_0 είναι η πυκνότητα ρεύματος ανταλλαγής, α_a και α_c ο ανοδικός και καθοδικός συντελεστής μεταφοράς φορτίου αντίστοιχα, η η υπέρταση, F η σταθερά του Faraday, R και T , η παγκόσμια σταθερά αερίων και η απόλυτη θερμοκρασία αντίστοιχα.

Η πυκνότητα ρεύματος ανταλλαγής αποτελεί μέτρο της ηλεκτροκαταλυτικής ενεργότητας της τριεπιφάνειας καταλύτη-ηλεκτρολύτη-αντιδρώντος, για μια ηλεκτροκαταλυτική αντίδραση. Εξαρτάται από τη φύση του ηλεκτροδίου, την κάλυψή του από τα ροφημένα είδη, τη θερμοκρασία λειτουργίας και τη σύσταση της αέριας φάσης που περιβάλλει το ηλεκτρόδιο και τέλος, από την αντίδραση που λαμβάνει χώρα. Μεγάλη τιμή του I_0 σημαίνει μικρή αντίσταση στην μεταφορά φορτίου. Η τιμή του μπορεί να κυμαίνεται από πολύ μικρές έως πολύ μεγάλες τιμές. Για παράδειγμα, η πυκνότητα ρεύματος ανταλλαγής για την παραγωγή υδρογόνου σε μια μεταλλική επιφάνεια, κυμαίνεται από $10^{-2} \text{ A cm}^{-2}$, για έναν καλό ηλεκτροκαταλύτη όπως ο λευκόχρυσος, έως $10^{-13} \text{ A cm}^{-2}$ για ένα ηλεκτρόδιο που περιέχει μόλυβδο.

Η παραπάνω εξίσωση αποτελεί ένα συνδυασμό όσον αφορά στο αναγωγικό (αριστερός όρος της παρένθεσης) και στο οξειδωτικό μέρος της διεργασίας (δεξιός όρος). Στην περίπτωση ανοδικών υπερτάσεων, ο αναγωγικός όρος θεωρείται αμελητέος, με αποτέλεσμα η διεργασία να περιγράφεται από την αντίδραση της ανόδου (οξειδωτική αντίδραση). Αντίθετα, στην περίπτωση καθοδικών υπερτάσεων, οι ρόλοι αντιστρέφονται, οπότε η αντίδραση του ηλεκτροδίου της καθόδου είναι αυτή που περιγράφεται.

Για μικρές τιμές υπέρτασης ($\eta < 10\text{mV}$) η πυκνότητα ρεύματος είναι γραμμική συνάρτηση της υπέρτασης, καθώς η εξίσωση Butler-Volmer μετασχηματίζεται στη μορφή:

$$I = I_0 n F \eta / RT \quad (1.29)$$

Για μεγάλες τιμές υπέρτασης ($\eta > 120\text{mV}$), η πυκνότητα ρεύματος είναι εκθετική συνάρτηση της υπέρτασης και η εξίσωση Butler-Volmer μετασχηματίζεται στην εξίσωση Tafel:

$$\eta = a + b \log I \quad (1.30)$$

για καθοδικές υπερτάσεις:

$$a = 2,303 RT \log I_0 / \alpha n F \quad \text{και} \quad b = -2,303 RT / \alpha n F$$

για ανοδικές υπερτάσεις:

$$a = -2,303 RT \log I_0 / (1 - \alpha) n F \quad \text{και} \quad b = 2,303 RT / (1 - \alpha) n F$$

Στην περίπτωση των κυψελίδων καυσίμου, επειδή η αντίδραση της αναγωγής του οξυγόνου προκαλεί υψηλότερη υπέρταση από την ανοδική αντίδραση, η συνολική διεργασία μπορεί να περιγραφεί από τον αναγωγικό όρο της εξίσωσης του Butler-Volmer, η οποία επιλύεται ως προς την υπέρταση, για μια δεδομένη πυκνότητα ρεύματος.

Το Φαινόμενο της Υπέρτασης

Όπως αναφέρθηκε, η απόκλιση του πραγματικού δυναμικού από το μέγιστο δυναμικό ανοικτού κυκλώματος ορίζεται ως υπέρταση. Η απόκλιση αυτή οφείλεται σε αναντιστρεπτότητες που εμφανίζονται κατά την μεταφορά φορτίου, κατά τη μεταφορά μάζας προς τα ηλεκτρόδια, αλλά και σε ηλεκτρικές αντιστάσεις ωμικής φύσης. Οι αναντιστρεπτότητες αυτές εκφράζονται ποσοτικά από την υπέρταση σύμφωνα με τη Σχέση 1.25. Σύμφωνα με τα παραπάνω, η υπέρταση μπορεί να θεωρηθεί σαν το άθροισμα των ακόλουθων επί μέρους όρων:

- α) της υπέρτασης ενεργοποίησης, η_{act} , που οφείλεται σε αργές αντιδράσεις μεταφοράς φορτίου που λαμβάνουν χώρα στα ηλεκτρόδια
- β) της υπέρτασης συγκέντρωσης, η_{conc} , που οφείλεται σε αντιστάσεις μεταφοράς μάζας προς την περιοχή που πραγματοποιείται η ανταλλαγή φορτίου και

γ) της ωμικής υπέρτασης, η_{ohm} , που οφείλεται στην ηλεκτρονιακή αντίσταση των ηλεκτροδίων, στις αντιστάσεις επαφών, και στην ιοντική αντίσταση του ηλεκτρολύτη. Η ωμική υπέρταση ισούται με το γινόμενο της έντασης I του ρεύματος που διαρρέει την κυψελίδα επί την συνολική ωμική αντίσταση R_T της κυψελίδας.

Λαμβάνοντας υπόψη τα παραπάνω, η υπέρταση δίνεται από τη σχέση

$$\eta = \eta_{\text{act}} + \eta_{\text{conc.}} + \eta_{\text{ohm}} \quad (1.31)$$

Στις κυψελίδες καυσίμου ο μηχανισμός της ηλεκτροχημικής διεργασίας που πραγματοποιείται σχετίζεται άμεσα με την εμφάνιση της υπέρτασης, η οποία καθορίζει την απόδοση λειτουργίας τους.

Τα λειτουργικά χαρακτηριστικά της κυψελίδας αποδίδονται, συνήθως, μέσω διαγραμμάτων «τάσης – έντασης». Σύμφωνα με θεωρητικές αναλύσεις, διαπιστώθηκε ότι το δυναμικό ανοικτού κυκλώματος (θεωρητική ΗΕΔ) μιας κυψελίδας, χαμηλής κυρίως θερμοκρασίας, είναι αρκετά υψηλότερο από την αντίστοιχη πειραματική τιμή, ενώ στη συνέχεια παρατηρείται μια έντονη πτώση του δυναμικού. Η τάση, λοιπόν, ελαττώνεται, συνεχώς, από μια μέγιστη τιμή, που αντιστοιχεί στο αντιστρεπτό δυναμικό του κελιού, ενώ το ρεύμα που διαρρέει το κελί αυξάνεται. Η μείωση αυτή οφείλεται στους τρεις παράγοντες που αναφέρθηκαν παραπάνω, καθένας από τους οποίους υπερσχύει των άλλων σε διαφορετικές περιοχές τιμών του ρεύματος.

Σε χαμηλά ρεύματα εμφανίζεται μια εκθετικής μορφής μείωση του δυναμικού, η οποία συνδέεται με την ευχέρεια που έχουν τα ηλεκτρόδια να επιτελούν αντιδράσεις μεταφοράς φορτίου. Τότε, η πτώση τάσης που παρατηρείται, εκφράζει την υπέρταση ενεργοποίησης, η οποία συνδέεται άμεσα με το ρεύμα ανταλλαγής I_0 της εξίσωσης Butler-Volmer. Όταν η τιμή του I_0 είναι αρκετά υψηλή, η επιφάνεια των ηλεκτροδίων εμφανίζεται ιδιαίτερα ενεργή, με αποτέλεσμα την εύκολη μετακίνηση των ηλεκτρονίων διαμέσου του ηλεκτρολύτη. Αποτελεί, λοιπόν, κρίσιμη παράμετρο, αφού καθορίζει την απόδοση της κυψελίδας, μέσω των ηλεκτροδιακών δράσεων. Το μέγεθος της πτώσης τάσης που διαπιστώνεται και σχετίζεται με την πυκνότητα ρεύματος, είναι δυνατόν να υπολογιστεί με τη βοήθεια της παρακάτω σχέσης, η οποία αποτελεί τροποποιημένη μορφή της εξίσωσης Tafel:

$$n_{act} = A \ln \frac{I}{I_o} \quad (1.32)$$

όπου A είναι μια σταθερά που εξαρτάται από τα ηλεκτρόδια και τις συνθήκες λειτουργίας του κελιού. Η παραπάνω σχέση ισχύει όταν $I > I_o$.

Η αύξηση του I_o επιτυγχάνεται με τη χρήση πιο δραστικών καταλυτών, με την αύξηση της θερμοκρασίας ή της πίεσης λειτουργίας, καθώς και με την αύξηση της συγκέντρωσης των αντιδρώντων. Σημειώνεται ότι η επίδραση της υπέρτασης ενεργοποίησης στην πτώση τάσης εμφανίζεται πιο έντονη στις κυψέλες καυσίμου χαμηλής και μέσης θερμοκρασίας, καθώς και σε εκείνες, όπου η τροφοδοσία είναι κάποιο υγρό καύσιμο, όπως μεθανόλη ή αιθανόλη.

Σε ενδιάμεσα ρεύματα, παρατηρείται μια γραμμική μείωση της τάσης του κελιού, η οποία οφείλεται στην αντίσταση του ηλεκτρολύτη κατά τη διέλευση φορτίων, αλλά και των ηλεκτροδίων και των επαφών ηλεκτρολύτη-ηλεκτροδίων κατά τη διέλευση των ηλεκτρονίων. Σημειώνεται ότι η αντίσταση μπορεί να οφείλεται και στα υλικά συνδεσμολογίας, εφόσον διαμέσου αυτών διέρχονται ηλεκτρόνια. Η πτώσης τάσης που διαπιστώνεται και αποτελεί την ωμική υπέρταση, υπολογίζεται από το νόμο του Ohm:

$$V = IR \quad (1.33)$$

Προκειμένου, όμως, να εκφραστεί σε όρους πυκνότητας ρεύματος, η αντίσταση R μετασχηματίζεται στην αντίσταση ειδικής επιφάνειας r , η οποία αντιστοιχεί σε επιφάνεια κελιού 1cm^2 . Έτσι, η εξίσωση που δίνει την ωμική υπέρταση μπορεί να περιγραφεί από τη σχέση:

$$\eta_{Ohm} = Ir \quad (1.34)$$

Η επίδραση της ωμικής υπέρτασης είναι σημαντική σε όλους τους τύπους των κυψελίδων καυσίμου, ενώ είναι δυνατόν να περιοριστεί με τρεις τρόπους: με τη χρήση ηλεκτροδίων υψηλής αγωγιμότητας, με τη χρήση κατάλληλων υλικών και τον καλό σχεδιασμό των διατάξεων διασύνδεσης ή περιορίζοντας το πάχος του ηλεκτρολύτη.

Μεταβαίνοντας σε πολύ μεγάλα ρεύματα, ο ρυθμός μεταφοράς ιόντων είναι ιδιαίτερα γρήγορος, με αποτέλεσμα τα ηλεκτρόδια να μην τροφοδοτούνται επαρκώς με αντιδρώντα. Παρατηρείται, λοιπόν εμφάνιση φαινομένων αντίστασης στη μεταφορά μάζας που επηρεάζουν την απόδοση της κυψελίδας.

Αναλυτικότερα, κατά τη διάρκεια λειτουργίας της κυψελίδας, είναι προφανές ότι η συγκέντρωση τόσο του οξυγόνου όσο και του υδρογόνου μειώνεται. Η πτώση αυτή, που εξαρτάται από την ποσότητα ρεύματος που παράγεται, αλλά και από φυσικούς παράγοντες που συνδέονται με την κυκλοφορία του αέρα και του καυσίμου διαμέσου της κυψελίδας, έχει σαν αποτέλεσμα την ελάττωση της μερικής πίεσης του οξυγόνου και του υδρογόνου. Η μείωση της μερικής πίεσης των αερίων αντανakλάται στο δυναμικό της κυψελίδας, το οποίο εμφανίζει σημαντική πτώση, η οποία καλείται υπέρταση συγκέντρωσης. Μία υπολογιστική προσέγγιση αυτής της υπέρτασης μπορεί να γίνει με τη βοήθεια της εξίσωσης του Nernst, η οποία σχετίζεται με τις μερικές πιέσεις αντιδρώντων και προϊόντων (βλέπε Εξ. 1.27).

Θεωρώντας ότι ο ρυθμός τροφοδοσίας του καυσίμου είναι ιδιαίτερα υψηλός (μηδενική συγκέντρωση αντιδρώντος στην επιφάνεια του ηλεκτροδίου, $C_s=0$), η πυκνότητα ρεύματος I_1 λαμβάνει τη μέγιστη δυνατή τιμή, ενώ η αντίστοιχη πίεση προσεγγίζει την τιμή μηδέν. Εάν P_1 είναι η πίεση όταν το ρεύμα μηδενίζεται, και δεδομένου ότι η πίεση ακολουθεί γραμμική πτώση, η P_2 , για κάθε ρεύμα δίνεται από τη σχέση:

$$P_2 = P_1(1 - I/I_1) \quad (1.35)$$

οπότε, η εξίσωση του Nerst παίρνει τη μορφή:

$$n_{\text{conc}} = -B \ln(1 - I/I_1) \quad (1.36)$$

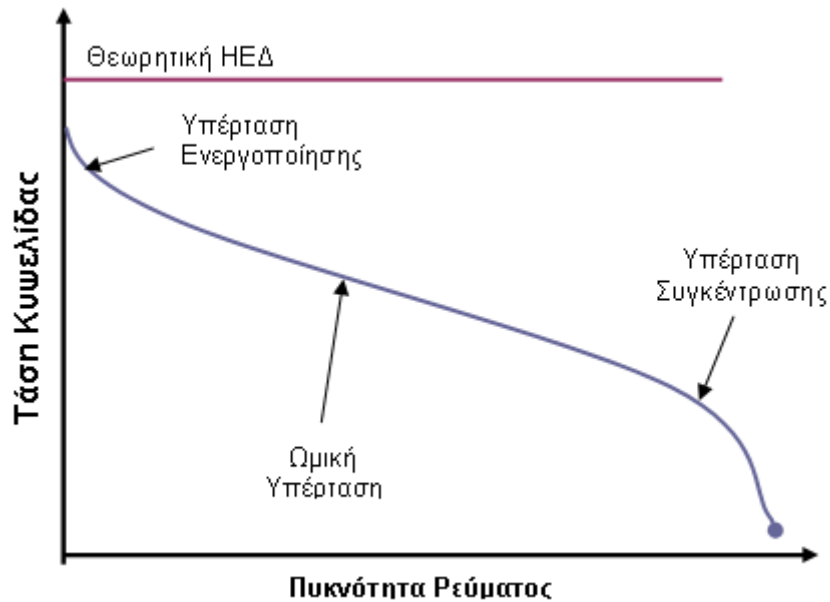
όπου B είναι μια σταθερά, η οποία εξαρτάται από τα αντιδρώντα και τις συνθήκες λειτουργίας του κελιού.

Με τη βοήθεια της παραπάνω σχέση υπολογίζεται η πτώση τάσης που οφείλεται στα φαινόμενα αντίστασης στη μεταφορά μάζας. Ωστόσο, η θεωρητική αυτή προσέγγιση εμφανίζει πολλές αδυναμίες, ειδικά στην περίπτωση που τα ρεύματα τροφοδοσίας του κελιού δεν αποτελούνται από καθαρό οξυγόνο και υδρογόνο, αλλά χρησιμοποιείται αέρας και κάποιο άλλο καύσιμο. Μια αρκετά καλή εμπειρική σχέση που εφαρμόζεται, παρέχοντας ικανοποιητικά αποτελέσματα είναι η παρακάτω:

$$\eta_{\text{conc}} = m \exp(nI) \quad (1.37)$$

όπου m, n είναι σταθερές, με συνήθεις τιμές $m=3 \times 10^{-5}$ και $n=8 \times 10^{-3} \text{ cm}^2/\text{mA}$.

Στο Σχήμα 1.3 που ακολουθεί παρατίθεται ένα τυπικό διάγραμμα τάσης/έντασης, όπου απεικονίζεται η επίδραση της υπέρτασης (ενεργοποίησης, ωμικής και συγκέντρωσης), στο δυναμικό της κυψελίδας.



Σχήμα 1. 3: Χαρακτηριστική καμπύλη λειτουργίας μιας κυψελίδας καυσίμου και τα είδη των υπερτάσεων που αναπτύσσονται

Θα πρέπει, ωστόσο να αναφερθεί και η περίπτωση της διαπερατότητας του καυσίμου μέσω του ηλεκτρολύτη (fuel crossover), καθώς και της εμφάνισης εσωτερικών ρευμάτων, φαινόμενα που συνδέονται άμεσα μεταξύ τους και έχουν αντίκτυπο στην πτώση του δυναμικού της κυψελίδας και συνεπώς στην απόδοσή της.

Αναλυτικότερα, κατά την τροφοδοσία της κυψελίδας με καύσιμο, είναι πιθανή η διέλευση του, από την άνοδο, μέσω του ηλεκτρολύτη, προς την κάθοδο. Επιπλέον, είναι δυνατή η μεταφορά μικρής ποσότητας ηλεκτρονίων κατά μήκος του ηλεκτρολύτη, αν και επιλέγεται μεταξύ των ιδιοτήτων του, υψηλή ιοντική και αμελητέα ηλεκτρονιακή αγωγιμότητα. Τα δύο αυτά φαινόμενα εμφανίζονται ουσιαστικά ισοδύναμα, εφόσον η διέλευση ενός μορίου υδρογόνου, για παράδειγμα, από την άνοδο στην κάθοδο, ισοδυναμεί με τη ροή δύο ηλεκτρονίων, εσωτερικά, μέσω της μεμβράνης, τα οποία διαφορετικά θα είχαν παραχθεί στην άνοδο με την διάσπαση του υδρογόνου.

Τα παραπάνω φαινόμενα εμφανίζονται αρκετά έντονα στην περίπτωση των κυψελίδων καυσίμου χαμηλής θερμοκρασίας και, ιδιαίτερα, όταν τροφοδοτούνται με κάποιο υγρό καύσιμο (μεθανόλη, αιθανόλη), προκαλώντας μείωση του δυναμικού. Διαπιστώνεται, λοιπόν, σημαντική πτώση του δυναμικού ανοιχτού κυκλώματος από την αντίστοιχη θεωρητική τιμή, και το οποίο αντιστοιχεί σε μη μηδενική πυκνότητα ρεύματος, λόγω της εμφάνισης εσωτερικών ρευμάτων.

Η πτώση τάσης που παρατηρείται είναι δυνατόν να υπολογιστεί με τη βοήθεια της παρακάτω σχέσης, η οποία αποτελεί, όπως και στην υπέρταση ενεργοποίησης, τροποποιημένη μορφή της εξίσωσης Tafel:

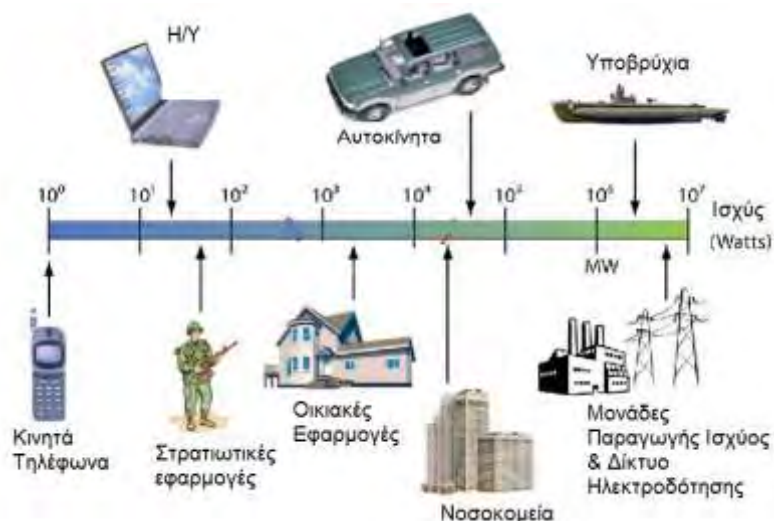
$$n_n = A \ln \frac{I + I_n}{I_o} \quad (1.38)$$

όπου με I_n παριστάνεται η πυκνότητα ρεύματος που αντιστοιχεί στη διαπερατότητα του καυσίμου και στην εμφάνιση των εσωτερικών ρευμάτων.

Συνοψίζοντας, αναφέρεται ότι, επειδή οι διεργασίες ιοντικής μεταφοράς στον ηλεκτρολύτη του κελιού είναι αρκετά γρήγορες, η υπέρταση που συνεισφέρει, κυρίως, στη συνολική υπέρταση του στοιχείου, είναι η υπέρταση ενεργοποίησης.

1.3.2 Εφαρμογές

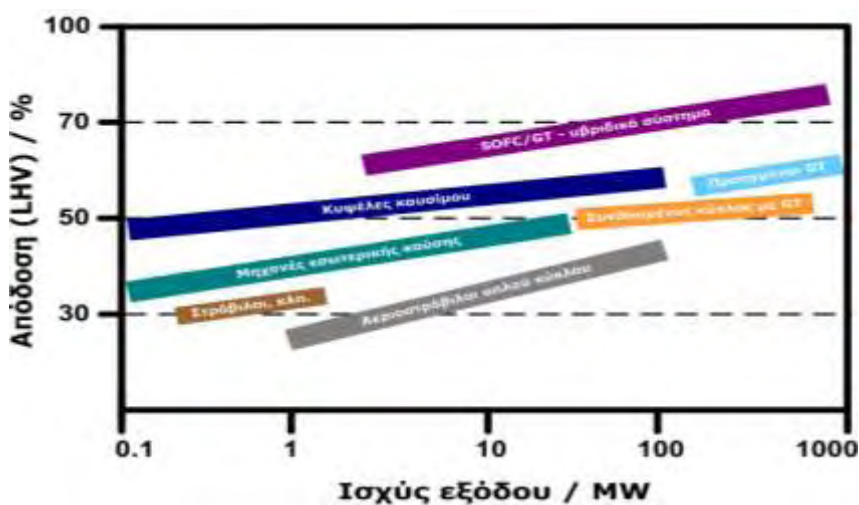
Το μεγάλο ενδιαφέρον που έχει προσελκύσει η τεχνολογία των κυψελίδων καυσίμου οφείλεται, μεταξύ άλλων, στο εύρος των εφαρμογών όπου μπορούν να χρησιμοποιηθούν. Όπως φαίνεται στο ακόλουθο Σχήμα 1.4, η παραγόμενη ισχύς που μπορούν να αποδώσουν οι κυψελίδες καυσίμου κυμαίνεται από λίγα mW έως αρκετά MW, με το είδος της κυψελίδας που χρησιμοποιείται να διαφέρει ανάλογα με τις απαιτήσεις της εφαρμογής. Η μεγάλη ευελιξία που εμφανίζουν ως προς τη δυνατότητα εφαρμογών, σε συνδυασμό με άλλα πλεονεκτήματα που διαθέτουν, όπως αυτά που φαίνονται στο Σχήμα 1.5, αλλά και των υψηλών αποδόσεων που μπορούν να επιτύχουν συγκριτικά με τις συμβατικές τεχνολογίες (Σχήμα 1.6), κάνουν ιδιαίτερα ελκυστική την χρήση αυτής της τεχνολογίας. Ωστόσο, η ευρεία εμπορική χρήση της τεχνολογίας αυτής δεν μπορεί να επιτευχθεί πριν λυθούν πρακτικά προβλήματα, όπως αύξηση του κύκλου ζωής της λειτουργίας τους, αύξηση της αξιοπιστίας τους και φυσικά σημαντική μείωση του κόστους.



Σχήμα 1. 4 : Εύρος εφαρμογών των κυψελίδων καυσίμου



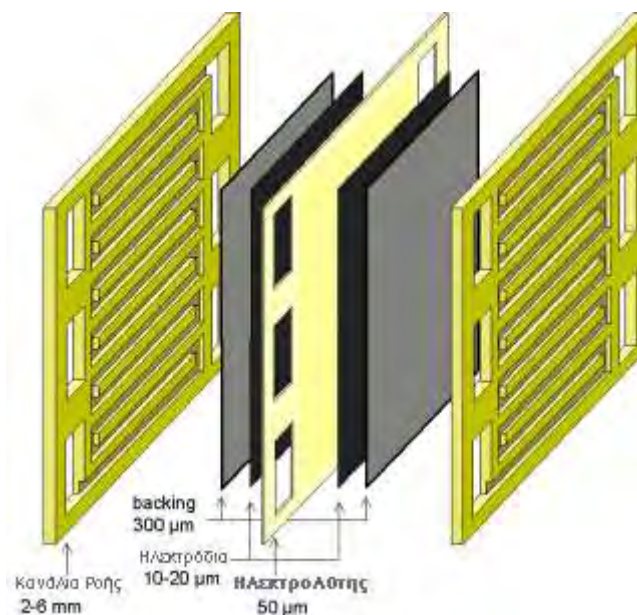
Σχήμα 1. 5: Πλεονεκτήματα κυψελίδων καυσίμου



Σχήμα 1. 6: Σύγκριση απόδοσης κυψελών καυσίμου με συμβατικές τεχνολογίες

1.4 Κυψελίδες καυσίμου πολυμερικής μεμβράνης - PEMFC

Οι κυψελίδες καυσίμου πολυμερικής μεμβράνης αποτελούν το αντικείμενο μελέτης της εργασίας αυτής. Όπως αναφέρθηκε νωρίτερα, οι κυψελίδες καυσίμου αυτού του είδους χρησιμοποιούν ως ηλεκτρολύτη ένα στερεό πολυμερές που είναι αγωγός πρωτονίων. Η δομή μιας τέτοιας κυψελίδας φαίνεται στο Σχήμα 1.7.

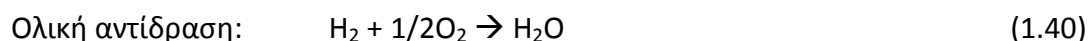
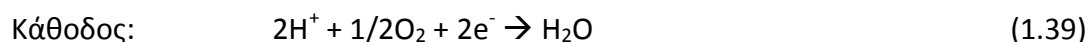


Σχήμα 1. 7: Δομή μιας κυψελίδας καυσίμου πολυμερικής μεμβράνης

Όπως φαίνεται στο σχήμα, τα κύρια συστατικά μέρη της κυψελίδας είναι τα ακόλουθα:

- Ο ηλεκτρολύτης οργανικής πολυμερικής μεμβράνης, μέσω του οποίου γίνεται η ανταλλαγή ιόντων.
- Δύο ηλεκτρόδια εκατέρωθεν της πολυμερικής μεμβράνης (άνοδος – κάθοδος) τα οποία αποτελούνται από:
 - Ένα ηλεκτρικά αγώγιμο πορώδες επίπεδο (στρώμα διάχυσης)
 - Τον ηλεκτροκαταλύτη ο οποίος βρίσκεται στην διεπιφάνεια μεταξύ του στρώματος διάχυσης και της πολυμερικής μεμβράνης. Συνήθως ο ηλεκτροκαταλύτης είναι από λευκόχρυσο υποστηριζόμενο σε φορέα άνθρακα.
- Τα στοιχεία διασύνδεσης του κελιού που συνδέουν ηλεκτρικά το κελί και τα κανάλια ροής μέσω των οποίων μεταφέρεται το καύσιμο και το οξειδωτικό στα ηλεκτρόδια όπου και πραγματοποιούνται οι ηλεκτροχημικές αντιδράσεις.

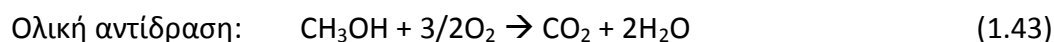
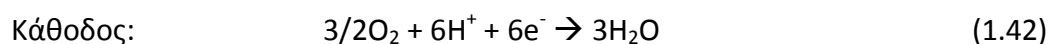
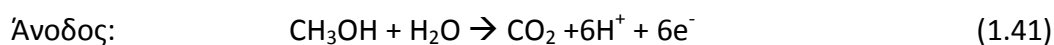
Οι αντιδράσεις που πραγματοποιούνται στα ηλεκτρόδια είναι οι ακόλουθες:



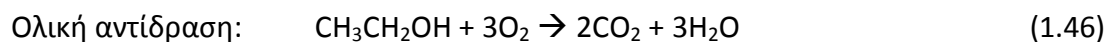
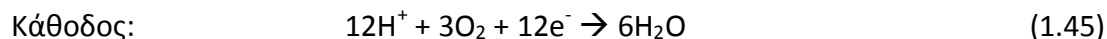
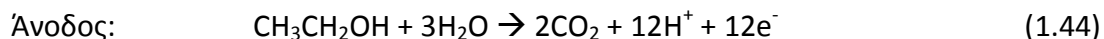
Στην άνοδο διασπάται το αέριο υδρογόνο, προς σχηματισμό θετικά φορτισμένων ιόντων H^+ (πρωτόνια) και ηλεκτρονίων. Η πολυμερική μεμβράνη που παρεμβάλλεται μεταξύ της ανόδου και της καθόδου επιτρέπει την διέλευση των πρωτονίων, ενώ αποτελεί εμπόδιο για την κίνηση των ηλεκτρονίων. Έτσι, τα πρωτόνια περνούν μέσα από την μεμβράνη προς την κάθοδο ενώ τα ηλεκτρόνια κινούνται μέσω ενός εξωτερικού κυκλώματος, επίσης προς την κάθοδο, όπου και πραγματοποιείται η αντίδραση της αναγωγής του οξυγόνου. Η ολική αντίδραση δίνει ως προϊόν καθαρό νερό, ηλεκτρικό ρεύμα, το οποίο παράγεται λόγω της κίνησης των ηλεκτρονίων στο εξωτερικό κύκλωμα και ποσότητα θερμότητας.

Εκτός από την περίπτωση του υδρογόνου, ως καύσιμο στις κυψελίδες πολυμερικής μεμβράνης τα τελευταία χρόνια διερευνάται και η χρήση αλκοολών, εξαιτίας μιας σειράς από πλεονεκτήματα που εμφανίζουν έναντι του υδρογόνου. Οι κυριότερες αλκοόλες που έχουν μελετηθεί είναι η μεθανόλη και η αιθανόλη. Στις περιπτώσεις αυτές, οι αντιδράσεις που πραγματοποιούνται στα ηλεκτρόδια της κυψελίδας είναι οι εξής:

Μεθανόλη



Αιθανόλη



Οι κυψέλες καυσίμου πολυμερικής μεμβράνης έχουν ως κύριο χαρακτηριστικό λειτουργίας τη χαμηλή σχετικά θερμοκρασία. Αυτό το χαρακτηριστικό, σε συνδυασμό με άλλα πλεονεκτήματα όπως η ευκολία στην κατασκευή και την λειτουργία τους, η δυνατότητα γρήγορης εκκίνησης του συστήματος, η υψηλή σχετικά πυκνότητα ισχύος της τάξης των 2 kW/l ή 2 W/cm³ όγκου του συστήματος, συμβάλλουν στη θεώρηση των PEMFC ως ιδιαίτερα ελκυστική τεχνολογία για εφαρμογή στην αυτοκινητοβιομηχανία ή για εφαρμογή σε φορητές ηλεκτρονικές συσκευές, όπως φορητοί υπολογιστές, κινητά τηλέφωνα, κτλ.

Ωστόσο, αρκετά είναι και τα προβλήματα που χρειάζεται να αντιμετωπιστούν για να είναι τεχνικά και οικονομικά εφικτή η αποτελεσματική χρήση τους στις εφαρμογές που προαναφέρθηκαν. Το υψηλό κόστος της τεχνολογίας, κυρίως λόγω των ευγενών μετάλλων που χρησιμοποιούνται ως καταλύτες στις ηλεκτροχημικές αντιδράσεις (λευκόχρυσος, παλλάδιο, ρουθίνιο κ.ά.), σε συνδυασμό με τεχνικά προβλήματα, όπως είναι η αποτελεσματική διαχείριση του νερού μέσα στην κυψελίδα, αποτελούν εμπόδια για την εμπορική χρήση της τεχνολογίας.

Όπως είδαμε παραπάνω, στην περίπτωση του υδρογόνου, το νερό συμμετέχει στη λειτουργία της κυψελίδας μόνο ως προϊόν της καθόδου. Στην πραγματικότητα, είναι αναγκαία η τροφοδοσία στην άνοδο του υδρογόνου με κάποιο ποσό υγρασίας, για λόγους που θα εξηγηθούν στη συνέχεια. Η κατάλληλη ισορροπία του νερού που τροφοδεύεται στην άνοδο με αυτό που παράγεται στην κάθοδο, αποτελεί κρίσιμη παράμετρο για τη σωστή λειτουργία της κυψελίδας, η οποία θα πρέπει να λαμβάνεται υπόψη κατά το σχεδιασμό ενός συστήματος με κυψελίδα καυσίμου πολυμερικής μεμβράνης. Στις περιπτώσεις των αλκοολών, το νερό στην άνοδο συμμετέχει και ως αντιδρών, γεγονός που περιπλέκει περισσότερο το ισοζύγιο του νερού στο σύστημα. Είναι επομένως χρήσιμο να κατανοηθεί ο ακριβής ρόλος του

νερού στα διάφορα υποσυστήματα της κυψελίδας, ώστε να είναι δυνατόν να σχεδιαστεί κατάλληλα το σύστημα χωρίς να παρεμποδίζεται η λειτουργία της κυψελίδας. Στο επόμενο κεφάλαιο, αναλύεται ο ρόλος αυτός και καταγράφεται η επίδραση της συμμετοχής του νερού στις διεργασίες που πραγματοποιούνται μέσα στην κυψελίδα.

Κεφάλαιο 2ο

Διαχείριση νερού στις

Κυψελίδες Καυσίμου

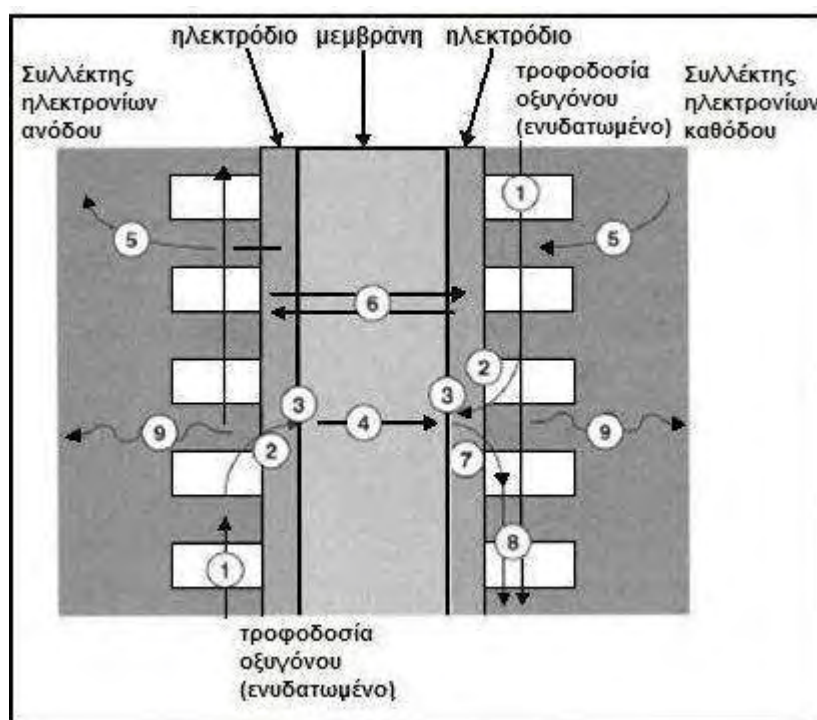
Πολυμερικής Μεμβράνης

2.1 Εισαγωγή

Στο τέλος του προηγούμενου κεφαλαίου, αναφέρθηκε η σημασία της κατανόησης της συμμετοχής του νερού στα διάφορα υποσυστήματα της κυψελίδας. Στόχος του παρόντος κεφαλαίου είναι να γίνει μια λεπτομερής καταγραφή των διεργασιών που λαμβάνουν χώρα σε κάθε υποσύστημα της κυψελίδας και να αναδειχθεί ο ρόλος του νερού στη λειτουργία της κυψελίδας και η επίδραση που έχει στις ιδιότητες των υλικών και συνεπώς, στην απόδοση του συστήματος.

2.2 Περιγραφή Κυψελίδας Καυσίμου

Το κύριο τμήμα μιας κυψελίδας καυσίμου τύπου PEM είναι η πολυμερική μεμβράνη αγωγός πρωτονίων. Σε κάθε πλευρά της μεμβράνης υπάρχει ένα πορώδες ηλεκτρόδιο όπου λαμβάνουν χώρα οι ηλεκτροχημικές αντιδράσεις οξείδωσης του καυσίμου στην άνοδο και αναγωγής του οξειδωτικού μέσου στην κάθοδο, όπως φαίνεται στο Σχήμα 2.1.



Σχήμα 2. 1: Δομή μιας κυψελίδας καυσίμου τύπου PEM

Τα ηλεκτρόδια πρέπει να είναι πορώδη έτσι ώστε τα αντιδρώντα, που τροφοδοτούνται από την ελεύθερη επιφάνεια του ηλεκτροδίου, να διαχέονται προς την διεπιφάνεια του ηλεκτροδίου και της πολυμερικής ηλεκτρολυτικής μεμβράνης, όπου πραγματοποιούνται οι ηλεκτροχημικές αντιδράσεις πάνω στην επιφάνεια του ηλεκτροκαταλυτικού στρώματος. Το καταλυτικό στρώμα, ανάλογα με την τεχνική παρασκευής της διάταξης μεμβράνης – ηλεκτροδίων (*membrane electrode assembly*, MEA), μπορεί να αποτελεί είτε ένα στρώμα του ηλεκτροδίου είτε ένα στρώμα πάνω στην μεμβράνη. Οι διατάξεις MEA τοποθετούνται ανάμεσα σε δύο πλάκες, οι οποίες έχουν πολλαπλό ρόλο: α) είναι συλλέκτες και αγωγοί ηλεκτρονίων, β) επιτρέπουν την τροφοδοσία των αντιδρώντων προς τα ηλεκτρόδια, όντας κατάλληλα διαμορφωμένες στο εσωτερικό τους με τα λεγόμενα κανάλια ροής και γ) παρέχουν στιβαρότητα και μηχανική σταθερότητα στην κυψελίδα.

Στο Σχήμα 2.1 παρουσιάζονται επίσης οι διεργασίες που λαμβάνουν χώρα σε μια κυψελίδα καυσίμου. Αυτές είναι:

1. Ροή των αντιδρώντων μέσα από τα κανάλια ροής. Ροές με συναγωγή είναι να δυνατόν να εμφανιστούν στα πορώδη μέσα.
2. Διάχυση μέσα από το πορώδες μέσο των ηλεκτροδίων.
3. Ηλεκτροχημικές αντιδράσεις, συμπεριλαμβανομένων όλων των ενδιάμεσων αντιδράσεων.
4. Μεταφορά/Κίνηση πρωτονίων μέσα από την πολυμερική μεμβράνη πρωτονιακής αγωγιμότητας.
5. Αγωγή ηλεκτρονίων μέσω των ηλεκτρικά αγώγιμων τμημάτων της κυψελίδας.
6. Μεταφορά νερού μέσα από την πολυμερική μεμβράνη, λόγω ηλεκτροόσμωσης και αντίστροφης διάχυσης.
7. Μεταφορά νερού (είτε στην υγρή φάση, είτε υπό μορφή ατμού) μέσα από το πορώδες καταλυτικό στρώμα και το στρώμα διάχυσης των ηλεκτροδίων.
8. Διφασική ροή αντιδρώντων που δεν συμμετείχαν στην αντίδραση ή προϊόντων της αντίδρασης που συμπαρασύρουν σταγονίδια νερού.
9. Μεταφορά θερμότητας, με αγωγή μέσα από τα στερεά τμήματα της κυψελίδας ή/και με συναγωγή προς τα αντιδρώντα και τα προϊόντα των αντιδράσεων.

Είναι προφανές ότι ο σχεδιασμός των τμημάτων και η επιλογή των ιδιοτήτων των υλικών θα πρέπει να γίνεται με γνώμονα την ανεμπόδιστη πραγματοποίηση των παραπάνω διεργασιών. Συχνά, ωστόσο, σε κάποιο τμήμα της κυψελίδας λαμβάνουν χώρα διεργασίες που απαιτούν αντικρουόμενες ιδιότητες των υλικών.

Για παράδειγμα, το στρώμα διάχυσης θα πρέπει να είναι κατάλληλα σχεδιασμένο ώστε τα αντιδρώντα να διαχέονται εύκολα μέσα από αυτό, αλλά την ίδια στιγμή το νερό που διαχέεται επίσης μέσα από το στρώμα αυτό, να μην συγκεντρώνεται και εγκλωβίζεται στους πόρους, εμποδίζοντας την κίνηση των αντιδρώντων. Παράλληλα, το στρώμα διάχυσης θα πρέπει να είναι ταυτόχρονα θερμικά και ηλεκτρικά αγωγίμο, ώστε να επιτρέπεται η συλλογή και αγωγή των ηλεκτρονίων που παράγονται από τις ηλεκτροχημικές αντιδράσεις στο καταλυτικό στρώμα. Αντίστοιχα, πολύπλοκες απαιτήσεις παρουσιάζονται και για τα υπόλοιπα τμήματα της κυψελίδας. Επομένως, παρά το γεγονός ότι μια κυψελίδα καυσίμου φαντάζει ως μια απλή διάταξη, το πλήθος των διεργασιών που πραγματοποιούνται ταυτόχρονα κατά την λειτουργία της, περιπλέκει σημαντικά την κατανόηση, με ακρίβεια, των μηχανισμών των διεργασιών. Έτσι, για την βελτιστοποίηση της λειτουργίας των κυψελίδων καυσίμου, είναι αναγκαίο να γίνει κατανοητός ο μηχανισμός των διεργασιών και οι αλληλεπιδράσεις μεταξύ αυτών, λαμβάνοντας ταυτόχρονα υπόψη τον σχεδιασμό των τμημάτων της κυψελίδας και τις ιδιότητες των χρησιμοποιούμενων υλικών.

Όσον αφορά στην ύπαρξη και κίνηση του νερού στις διεργασίες που πραγματοποιούνται σε μια κυψελίδα πολυμερικής μεμβράνης, είναι κατανοητό από τα παραπάνω, ότι το νερό συμμετέχει σε όλες σχεδόν τις διεργασίες και σε όλα τα τμήματα της κυψελίδας. Στις παραγράφους που ακολουθούν, γίνεται μια επισκόπηση του ρόλου του νερού σε κάθε τμήμα και των πλεονεκτημάτων ή μειονεκτημάτων που επιφέρει η ύπαρξή του στη σωστή λειτουργία της κυψελίδας.

2.3 Ηλεκτρολυτική Μεμβράνη

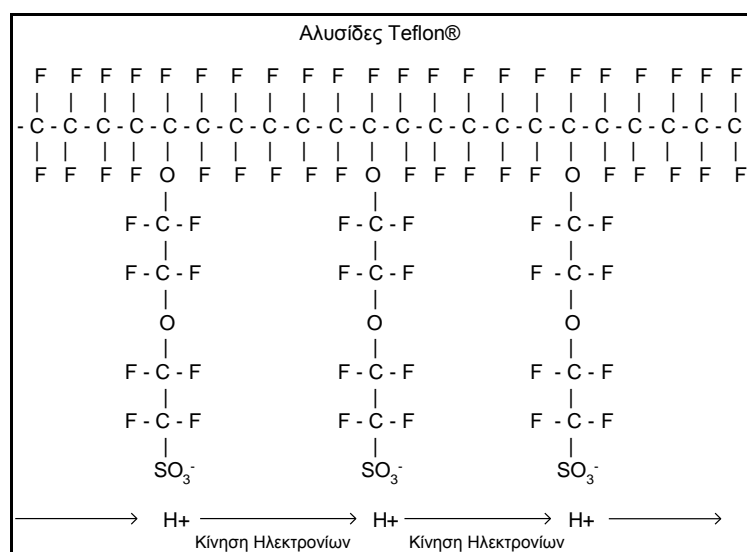
Η ιδέα για τη χρήση μιας οργανικής πολυμερικής μεμβράνης ως ηλεκτρολύτη στις κυψελίδες καυσίμου, η οποία θα επιτρέπει την κίνηση κατιόντων ήταν του William T. Grubb, το 1959. Αυτές οι αρχικές προσπάθειες οδήγησαν στη ανάπτυξη και χρήση του πολυφθοροσουλφονικού οξέος που χρησιμοποιείται στα συστήματα σήμερα.

Ο ρόλος της μεμβράνης είναι να παρέχει μια διαδρομή μέσω της οποίας άγονται τα κατιόντα που παράγονται στην άνοδο προς την κάθοδο, ενώ ταυτόχρονα αποτελεί και ένα διαχωριστικό φράγμα μεταξύ των δύο αντιδρώντων αερίων. Το υλικό της μεμβράνης είναι γενικά ένας ηλεκτρικός μονωτής. Κατά συνέπεια, η ιοντική μεταφορά πραγματοποιείται μόνο σε κάποιες περιοχές της δομής της μεμβράνης και η μεταφορά αυτή εξαρτάται άμεσα από τη δεσμευμένη και ελεύθερη ποσότητα νερού που υπάρχει στις περιοχές αυτές. Δηλαδή, η ιοντική αγωγιμότητα της μεμβράνης εξαρτάται άμεσα από το ποσοστό υγρασίας που περιέχεται σε αυτή, γεγονός που κάνει τη διαχείριση της υγρασίας στο κελί μια από τις κρίσιμότερες παραμέτρους για την αποδοτική λειτουργία του κελιού.

Η σύνθεση της πολυμερικής μεμβράνης που χρησιμοποιείται στην κυψελίδα τύπου PEM, διαφέρει ανάλογα με τον κατασκευαστή, ωστόσο συνήθως χρησιμοποιείται ένα φθοροσουλφονικό πολυμερές. Το πλέον διαδεδομένο πολυμερές είναι το Nafion[®] της εταιρίας DuPont, του οποίου η ανάπτυξη ξεκίνησε από τη δεκαετία του '60, και πλέον αποτελεί πρότυπο για όλους τους διαφορετικούς τύπους ηλεκτρολυτών που αναπτύσσονται. Όλες οι πολυμερικές μεμβράνες χαρακτηρίζονται από χαμηλό κατασκευαστικό κόστος, σε σύγκριση με τους ηλεκτρολύτες άλλων τύπων κελιών καυσίμου, ευκολία στη χρήση, μεγάλη σταθερότητα και κυρίως υψηλή απόδοση. Το πάχος μιας τέτοιας μεμβράνης ποικίλει από 50 ως 175 μm και είναι πιο ανθεκτική από τα κοινά πλαστικά.

Η παρασκευή του ηλεκτρολύτη ξεκινά από την απλή δομή του πολυαιθυλενίου. Στη συνέχεια το πολυμερές αυτό μετασχηματίζεται με αντικατάσταση των ατόμων υδρογόνου του αιθυλενίου από άτομα φθορίου, μια διαδικασία που ονομάζεται φθοριοποίηση, οδηγώντας στο πολυτετραφθοροαιθυλένιο (PTFE), το οποίο αποτελεί τη βάση της μεμβράνης και είναι το γνωστό Teflon. Το υλικό αυτό υπήρξε ιδιαίτερα σημαντικό για την εξέλιξη των κελιών καυσίμου. Η ανθεκτικότητα και η σταθερότητά του σε κάθε είδους χημική προσβολή οφείλεται στον ισχυρό δεσμό μεταξύ του ατόμου του φθορίου και του ατόμου άνθρακα. Άλλη μια σημαντική ιδιότητά του είναι ότι είναι ισχυρά υδρόφοβο με αποτέλεσμα να επιτρέπει την απομάκρυνση του παραγόμενου νερού από τα ηλεκτρόδια και να εμποδίζει πιθανή υπερχειλίση στα ηλεκτρόδια.

Ένα ακόμα στάδιο που απαιτείται για την παρασκευή του τελικού ηλεκτρολύτη, είναι η σουλφούρωση. Κατά τη σουλφούρωση προστίθεται μια αλυσίδα στην βασική δομή του PTFE η οποία καταλήγει σε μόριο θειώδους οξέος, HSO_3 , το οποίο ενώνεται με ιοντικό δεσμό, οπότε το άκρο της αλυσίδας είναι στην ουσία ένα ιόν SO_3^- , για αυτό και η δομή που προκύπτει ονομάζεται ιονομερές. Μια βασική ιδιότητα του θειώδους οξέος είναι ότι είναι ισχυρά υδρόφιλο. Έτσι, μέσα στην δομή του Nafion[®], ένα ιδιαίτερα υδρόφοβο υλικό, δημιουργούνται περιοχές υδρόφιλες. Αυτές οι περιοχές προσροφούν μεγάλες ποσότητες νερού και μέσα σε αυτές τις ενυδατωμένες περιοχές τα ιόντα H^+ μπορούν να κινηθούν με ευκολία, αφού δέχονται ασθενή μόνο έλξη από την ρίζα SO_3^- . Βέβαια, για είναι δυνατή αυτή η κίνηση των πρωτονίων, οι ενυδατωμένες περιοχές πρέπει να είναι όσο το δυνατό μεγαλύτερες. Σε έναν καλά ενυδατωμένο ηλεκτρολύτη αντιστοιχούν 20 μόρια νερού για κάθε αλυσίδα με τη ρίζα SO_3^- , το οποίο αντιστοιχεί σε αγωγιμότητα $0.1 \text{ S}\cdot\text{cm}^{-1}$. Όταν η περιεκτικότητα σε νερό μειώνεται, μειώνεται αντίστοιχα και η αγωγιμότητα του ηλεκτρολύτη.



Σχήμα 2. 2: Αλυσίδες Nafion[®]

Η παρατήρηση ότι η αγωγιμότητα του ηλεκτρολύτη εξαρτάται άμεσα από την περιεκτικότητα του σε νερό οδηγεί στο συμπέρασμα ότι η θερμοκρασία λειτουργίας της κυψελίδας πρέπει να περιορίζεται σε θερμοκρασίες όπου το νερό παραμένει σε υγρή φάση. Έτσι, συνήθεις θερμοκρασίες λειτουργίας είναι μεταξύ 60 και 80°C. Η λειτουργία των κυψελίδων σε θερμοκρασίες μεγαλύτερες από 100°C είναι δυνατή, εφόσον η πίεση είναι τέτοια που να επιτρέπει τη διατήρηση του νερού στην υγρή

φάση, ωστόσο συνθήκες μεγαλύτερων πιέσεων από την ατμοσφαιρική μειώνουν το χρόνο ζωής της κυψελίδας.

Οι μεμβράνες που βασίζονται σε φθοριομένα συστατικά τύπου Teflon πρέπει να έχουν τα ακόλουθα κύρια χαρακτηριστικά:

- Υψηλή αντοχή σε χημική προσβολή.
- Μηχανική αντοχή ώστε να είναι δυνατή η παρασκευή πολύ λεπτών υμένων, περίπου 50μm.
- Δυνατότητα απορρόφησης μεγάλης ποσότητας νερού ώστε να διατηρούν υψηλά ποσοστά υγρασίας.
- Καλή πρωτονιακή αγωγιμότητα.

2.3.1 Περιεχόμενο νερό στην πολυμερική μεμβράνη

Όπως αναφέρθηκε, η πρωτονιακή αγωγιμότητα της πολυμερικής μεμβράνης εξαρτάται άμεσα από τη δομή της και το περιεχόμενο σε αυτήν νερό. Επομένως, ο σωστός έλεγχος των διεργασιών που πραγματοποιούνται σε μια κυψελίδα και που μπορούν να επηρεάσουν την ενυδάτωση ή την αφυδάτωση της μεμβράνης είναι σημαντικός έτσι ώστε να μην αλλοιώνεται η υγρασία της μεμβράνης και να επηρεάζεται η απόδοση της κυψελίδας.

Το νερό που περιέχεται στη μεμβράνη εκφράζεται συνήθως ως, ο λόγος της μάζα του νερού που περιέχεται στη μεμβράνη προς τη μάζα της ξηρής μεμβράνης ή ως ο λόγος των μορίων νερού που περιέχονται στην μεμβράνη προς το πλήθος των σουλφονικών ομάδων του πολυμερούς:

$$\lambda = N(\text{H}_2\text{O}) / \text{H}(\text{SO}_3\text{H}) \quad (2.1)$$

Η μέγιστη ποσότητα νερού που μπορεί να περιέχεται στην μεμβράνη εξαρτάται από την κατάσταση του νερού που χρησιμοποιείται κατά την ενυδάτωσή της. Για παράδειγμα, έχει παρατηρηθεί ότι όταν η ενυδάτωση του Nafion® πραγματοποιείται με υγρό νερό, προσροφώνται στην μεμβράνη περίπου 22 μόρια νερού ανά σουλφονική ομάδα, ενώ στην περίπτωση που η ενυδάτωση της μεμβράνης πραγματοποιείται με ατμούς νερού η μέγιστη προσροφημένη ποσότητα νερού αντιστοιχεί σε 14 μόρια νερού ανά σουλφονική ομάδα. Επίσης έχει

παρατηρηθεί ότι η ποσότητα προσροφημένου νερού εξαρτάται και από την προεπεξεργασία της μεμβράνης. Η ομάδα του Zawodzinski [5-6] έχει δείξει ότι η ποσότητα του προσροφημένου νερού είναι σημαντικά μικρότερη όταν η μεμβράνη ξηραίνεται πρώτα στους 105°C σε σύγκριση με την περίπτωση που η ξήρανση πραγματοποιείται σε θερμοκρασία περιβάλλοντος. Στην πρώτη περίπτωση είναι $\lambda = 12 - 16$, ανάλογα με την θερμοκρασία που πραγματοποιείται η επανενυδάτωση της μεμβράνης, ενώ στην δεύτερη περίπτωση είναι $\lambda = 22$ ανεξάρτητα από τη θερμοκρασία επανενυδάτωσης. Αυτή η συμπεριφορά είναι δυνατόν να εξηγηθεί από μεταβολές στη μορφολογία του πολυμερούς σε υψηλότερες θερμοκρασίες.

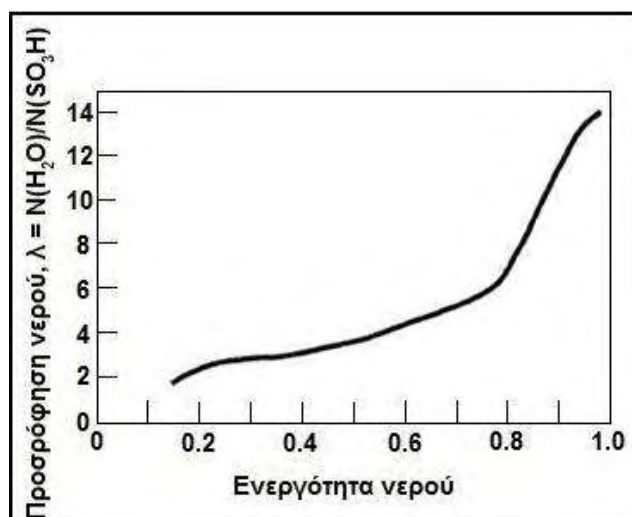
Στην περίπτωση που η κυψελίδα καυσίμου λειτουργεί με τροφοδοσία υδρογόνου, ιδιαίτερο ενδιαφέρον παρουσιάζει η περίπτωση της προσρόφησης από τη μεμβράνη, νερού που βρίσκεται υπό τη μορφή ατμού, κι αυτό επειδή τα αντιδρώντα τροφοδοτούνται στην κυψελίδα ενυδατωμένα (humidified) και επομένως το νερό βρίσκεται σε μορφή ατμού.

Στο Σχήμα 2.3 παρουσιάζεται η γενική συμπεριφορά προσρόφησης νερού από πολυμερή – αγωγούς ιόντων. Παρατηρείται ότι υπάρχουν δύο διακριτά στάδια κατά την προσρόφηση νερού που βρίσκεται υπό τη μορφή ατμού:

α) στην περιοχή χαμηλής ενεργότητας, $a_{H_2O} = 0.15 - 0.75$, η προσρόφηση νερού περιορίζεται σε λόγο $\lambda = 5$ περίπου,

β) στην περιοχή υψηλής ενεργότητας, $a_{H_2O} = 0.75 - 1.0$, η προσρόφηση νερού αυξάνεται απότομα σε λόγο $\lambda = 14,5$ περίπου.

Το πρώτο στάδιο αντιστοιχεί στη διάλυση των ιόντων νερού στη μεμβράνη, ενώ το δεύτερο στάδιο αντιστοιχεί στην πλήρωση των πόρων της μεμβράνης από τα μόρια του νερού και τη συνεπαγόμενη διόγκωσή της. Αξίζει να σημειωθεί ότι η προκύπτουσα προσρόφηση νερού από κορεσμένους ατμού νερού είναι σημαντικά χαμηλότερη από την αντίστοιχη από νερό σε υγρή φάση, συγκεκριμένα ο λόγος λ έχει τιμή ίση με $\lambda = 14$ στην πρώτη περίπτωση, ενώ αντίστοιχα στη δεύτερη περίπτωση έχει τιμή ίση με $\lambda = 22$. Το φαινόμενο αυτό έχει παρατηρηθεί ήδη από το 1903 από τον Schroeder και είναι γνωστό ως το *παράδοξο του Schroeder* [7].



Σχήμα 2. 3: Προσρόφηση νερού συναρτήσει της ενεργότητας του νερού [6]

Το φαινόμενο αυτό μπορεί να αποδοθεί στην αδυναμία επίτευξης της ίδιας θερμοκρασίας στον κορεσμένο ατμό και στην υγρή φάση [8-10], στο χαμηλό ρυθμό διαπερατότητας της φάσης του ατμού [11,12], στην ύπαρξη μιας μετασταθούς κατάστασης μόνο, η οποία είναι ευαίσθητη σε μικρές αλλαγές των πειραματικών συνθηκών, στη δομή και στα φαινόμενα ακαμψίας των στερεών συστατικών, στο μη ικανοποιητικό χρόνο προσρόφησης του ατμού [13] και στη φτωχή ύγρανση των συμπυκνωμάτων που υπάρχουν στα στερεά συστατικά [14]. Παρόλα αυτά, οι συγκεκριμένες ερμηνείες δεν συγκροτούν μια γενική εξήγηση για το φαινόμενο.

Η πλέον ενδιαφέρουσα ερμηνεία που βασίζεται σε ανεξάρτητα πειραματικά δεδομένα είναι αυτή που υποστηρίζει ότι το «παράδοξο του Schroeder» εμφανίζεται μόνο στα πολυμερή με ανεπτυγμένη πορώδη δομή, τα οποία δε μπορούν ούτε να διογκωθούν ούτε να αλλάξουν δομή μέσω της προσρόφησης. Η ρόφηση του υγρού θεωρείται ότι πραγματοποιείται με διάχυση μέσω των μεγάλων πόρων, ενώ η ρόφηση του ατμού είναι πολύ πιο σύνθετη, αφού περιλαμβάνει διάφορα βήματα ρόφησης στα τοιχώματα των πόρων, σχηματισμό πολυμοριακών επιπέδων, σχηματισμό μηνίσκων και στη συνέχεια συμπύκνωση των υδρατμών. Η συμπύκνωση πραγματοποιείται κυρίως στους μικρούς και όχι στους μεγάλους πόρους, λόγω της μικρότερης πίεσης ατμών που αναπτύσσονται στους μικρούς πόρους (φαινόμενο Kelvin). Κατά συνέπεια, το φαινόμενο μπορεί να εξηγηθεί σαν το αποτέλεσμα της δυσκολίας που παρουσιάζουν οι μεγάλοι πόροι στο πολυμερές να γεμίσουν με υδρατμό. Ο ρυθμός της διαπερατότητας εξαρτάται από τη φύση των στερεών συστατικών, όπως επίσης και από τη δομή τους και τις

αλληλεπιδράσεις με το διαλύτη. Επειδή η ρόφηση από τη φάση του υδρατμού χρειάζεται διάφορα βήματα συμπεριλαμβανομένου και της συμπύκνωσης, ο ρυθμός διαπερατότητας είναι πολύ πιο γρήγορος όταν το στερεό βρίσκεται σε άμεση επαφή με το υγρό, σε σύγκριση με την περίπτωση όπου βρίσκεται σε επαφή με κορεσμένο ατμό. Κατά συνέπεια μπορεί να θεωρηθεί απλά ως ένα αποτέλεσμα διαφορετικών ρυθμών διαπερατότητας αλλά όχι δυο διαφορετικών καταστάσεων ισορροπίας [12].

Το παράδοξο του Schroeder παρατηρείται στις μεμβράνες ανταλλαγής πρωτονίων και θεωρείται εξαιρετικού ενδιαφέροντος για τη περιοχή των κυψελίδων καυσίμου [14-17]. Με βάση το συγκεκριμένο φαινόμενο υπάρχει ασυμφωνία μεταξύ της ποσότητας του νερού που προσροφάται στη μεμβράνη Nafion® από το καθαρό υγρό και της ποσότητας που προσροφάται από τον κορεσμένο υδρατμό. Ο αριθμός των μορίων νερού που προσροφώνται ανά μονάδα οξέος στο Nafion® είναι ίσος με 22 στην περίπτωση της ρόφησης σε υγρή φάση ενώ είναι μόλις 14 για τη ρόφηση στη φάση του υδρατμού [14]. Μια πιθανή εξήγηση γι' αυτή τη διαφορά είναι πως η προσρόφηση του νερού γίνεται πιο δύσκολη, εξαιτίας της υδρόφοβης φύσης του πολυμερούς, όταν βρίσκεται σε επαφή με τον υδρατμό. Αφού όμως η αγωγιμότητα των πρωτονίων στη μεμβράνη εξαρτάται άμεσα από την ποσότητα του νερού που υπάρχει στο Nafion® τα χαρακτηριστικά της ρόφησης του νερού παίζουν καθοριστικό ρόλο στην απόδοση της κυψελίδας. Οι Freger et al. [18] αναφέρουν μια διαφορά στις ποσότητες ρόφησης όταν το πολυμερές βρίσκεται σε επαφή με διαφορετικές φάσεις. Παρά το γεγονός ότι δεν είναι διαθέσιμη μια ακριβής εξήγηση γι' αυτή τη διαφορά, πρότειναν ότι η συγκεκριμένη επίδραση οφείλεται στις μεταβολές των διαφασικών ενεργειών ανάμεσα στο διαλύτη και στο πλέγμα της φάσης.

Η κατανόηση του φαινομένου αυτού είναι ιδιαίτερα σημαντική για τον σχεδιασμό μεμβρανών με υψηλή πρωτονιακή αγωγιμότητα και την βελτιστοποίηση των συνθηκών λειτουργίας των κυψελίδων καυσίμου πολυμερικής μεμβράνης.

Με βάση πειραματικά αποτελέσματα, η ομάδα του Zawodzinski [6] κατέστρωσε μια πολυωνυμική εξίσωση που περιγράφει τη σχέση της ενεργότητας του νερού στις δύο πλευρές της μεμβράνης και του περιεχόμενου νερού στην μεμβράνη:

$$\lambda = 0,0043 + 17,18a - 39.85a^2 + 36a^3 \quad (2.2)$$

όπου a η ενεργότητα του νερού που ορίζεται ως p/p_{sat} , με p η μερική πίεση του νερού και p_{sat} η πίεση κορεσμού σε δεδομένη θερμοκρασία.

2.3.2 Φυσικές ιδιότητες της πολυμερικής μεμβράνης

Η προσρόφηση νερού από την μεμβράνη οδηγεί σε διόγκωσή της και επομένως στη μεταβολή των διαστάσεών της, γεγονός που είναι ιδιαίτερα σημαντικό για το σωστό σχεδιασμό των κυψελίδων καυσίμου. Ανάλογα με τον τρόπο που πραγματοποιείται η ενυδάτωση της μεμβράνης, έχει παρατηρηθεί σημαντική διαφορά στην έκταση της διόγκωσής της, δηλαδή στην ποσότητα νερού που προσροφάται. Συγκεκριμένα, έχει μετρηθεί ότι οι διαστάσεις της μεμβράνης διαφέρουν έως και κατά 10% υπό διαφορετικές συνθήκες ενυδάτωσης [19,20].

2.3.3 Πρωτονιακή Αγωγιμότητα της Ηλεκτρολυτικής Μembrάνης

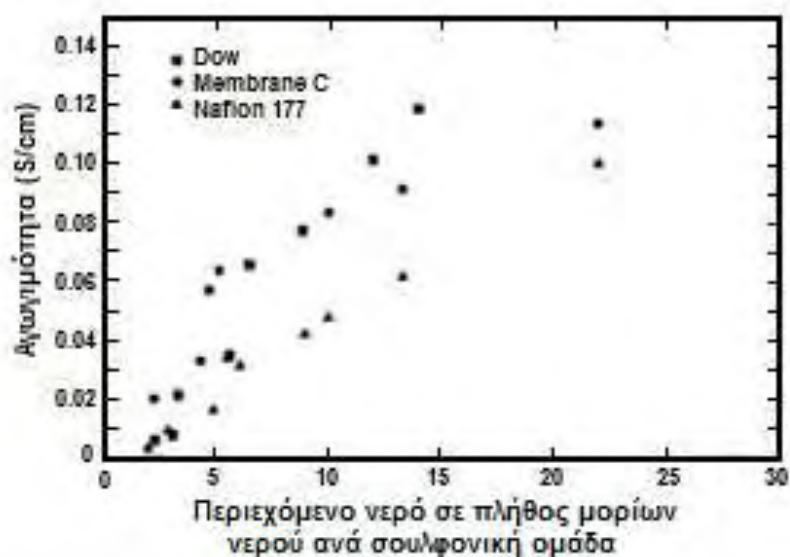
Η πρωτονιακή αγωγιμότητα των πολυμερικών μεμβρανών είναι το πλέον σημαντικό χαρακτηριστικό που πρέπει να διαθέτουν ώστε να είναι δυνατή η χρήση τους σε κυψελίδες καυσίμου. Σε ένα ιονομερές αγωγό πρωτονίων, η πυκνότητα μεταφοράς φορτίου είναι παρόμοια με αυτή ενός υδατικού διαλύματος θειϊκού οξέος συγκέντρωσης 1M. Είναι εντυπωσιακό το γεγονός ότι η κινητικότητα των πρωτονίων σε μια πλήρως ενυδατωμένη μεμβράνη είναι μόνο μια τάξη μεγέθους χαμηλότερη από ότι στην περίπτωση του υδατικού διαλύματος θειϊκού οξέος. Επομένως, η πρωτονιακή αγωγιμότητα μιας πλήρως ενυδατωμένης μεμβράνης σε θερμοκρασία δωματίου είναι περίπου $0.1 \text{ S}\cdot\text{cm}^{-1}$. Η αγωγιμότητα των PFSA μεμβρανών εξαρτάται ισχυρά από το περιεχόμενο νερό και την θερμοκρασία (Σχήμα 2.4 και Σχήμα 2.5).

Για λόγο μεγαλύτερο από $\lambda = 5$, η σχέση μεταξύ του περιεχόμενου νερού και της πρωτονιακής αγωγιμότητας είναι σχεδόν γραμμική. Για τιμές $\lambda < 5$, το περιεχόμενο νερό είναι περιορισμένο, το οποίο σημαίνει ότι το νερό στις συστοιχίες θειϊκών ομάδων στις πλευρικές αλυσίδες του πολυμερούς δεν επαρκεί και επομένως τα πρωτόνια δεσμεύονται από τις θειϊκές ομάδες, άρα η πρωτονιακή αγωγιμότητα είναι ιδιαίτερα χαμηλή. Αξίζει να σημειωθεί πως για $\lambda = 14$ (μεμβράνη ενυδατωμένη με ατμούς νερού) η αγωγιμότητα ισούται με $0,06 \text{ S}\cdot\text{cm}^{-1}$, ενώ για μεμβράνη εμβαπτισμένη σε νερό και στους 80°C , και καθώς η θερμοκρασία επιδρά

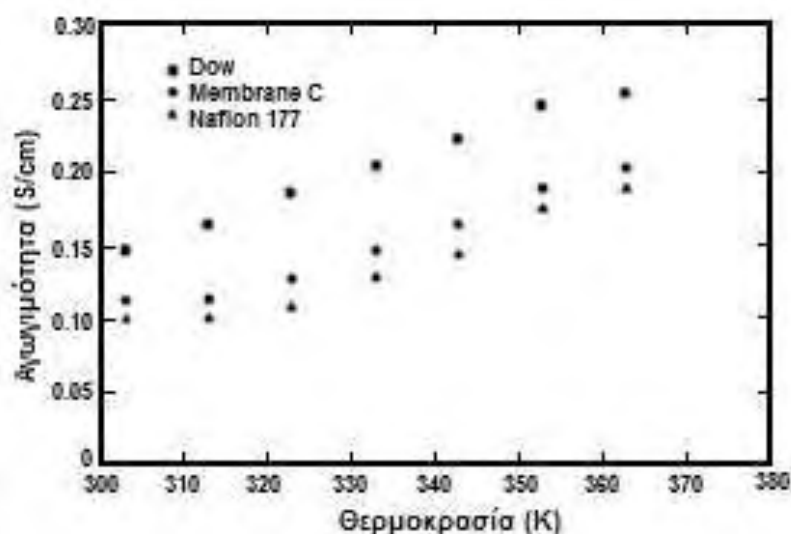
θετικά, η αγωγιμότητα έχει τιμή $0,18 \text{ S}\cdot\text{cm}^{-1}$. Με βάση αυτές τις μετρήσεις, ο Springer [21] συσχέτισε την πρωτονιακή αγωγιμότητα με το περιεχόμενο νερό της μεμβράνης και την θερμοκρασία σύμφωνα με την ακόλουθη σχέση:

$$\kappa = (0,005139\lambda - 0,00326) \exp \left[1268 \left(\frac{1}{303} - \frac{1}{T} \right) \right] \quad (2.3)$$

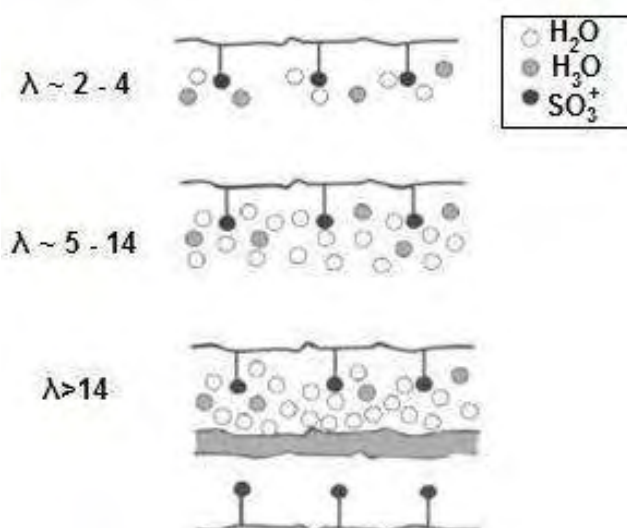
Ο Zawodzinski [22] πρότεινε ότι υπάρχουν διάφοροι τρόποι που εξηγούν την κίνηση των ιόντων σε πολυμερή παρόμοια με το Nafion® (Σχήμα 2.6).



Σχήμα 2. 4: Αγωγιμότητα διάφορων μεμβρανών αγωγών πρωτονίων στους 30°C , συναρτήσει του περιεχόμενου νερού στη μεμβράνη.



Σχήμα 2. 5: Αγωγιμότητα διάφορων μεμβρανών αγωγών πρωτονίων, βυθισμένων στο νερό, συναρτήσει της θερμοκρασίας.



Σχήμα 2. 6: Προτεινόμενοι μηχανισμοί κίνησης ιόντων διαμέσου της μεμβράνης PFSA, για διάφορα επίπεδα ενυδάτωσης [22]

Για χαμηλούς λόγους λ ($\lambda = 2 - 4$), τα ιόντα οξωνίου H_3O^+ κινούνται μέσω του μηχανισμού οδήγησης (*vehicle mechanism*). Καθώς ο λόγος αυξάνει ($\lambda = 5 - 14$), η κίνηση των ιόντων οξωνίου διευκολύνεται περισσότερο, ενώ σε πλήρως ενυδατωμένες μεμβράνες, τόσο τα ιόντα οξωνίου όσο και μόρια νερού κινούνται ελεύθερα, καθώς τα μόρια του νερού στις ενδοεπιφανειακές περιοχές συμπαρασύρουν τα μόρια που έχουν σχηματίσει ασθενή δίπολα με τις θειϊκές ρίζες.

2.3.4 Μεταφορά πρωτονίων στον πολυμερικό ηλεκτρολύτη

Η φύση του νερού που υπάρχει στο μικρών διαστάσεων ενυδατωμένο ηλεκτρολύτη είναι εντελώς διαφορετική από το νερό που υπάρχει στην ευρύτερη περιοχή [23-26]. Μερικά από τα μόρια του νερού στο Nafion[®] είναι άρρηκτα συνδεδεμένα με τις ομάδες SO_3^- με αποτέλεσμα να υπάρχει λιγότερο υδρογόνο δεσμευμένο κοντά στην πορώδη επιφάνεια, σε σχέση με το νερό που υπάρχει στην ευρύτερη περιοχή της μεμβράνης. Το γεγονός αυτό οφείλεται στη μικρότερη επαφή των μορίων του νερού, όπως επίσης και στην υδρόφοβη περιοχή του κορμού PTFE του Nafion[®]. Τα μόρια του νερού που βρίσκονται στο κέντρο του ενυδατωμένου πόρου αναμένεται να έχουν παρόμοια συμπεριφορά με το νερό που βρίσκεται εξωτερικά του πόρου. Οι ιδιότητες μεταφοράς στα PEM καθορίζονται τόσο από το περιεχόμενο νερό στην υδρόφιλη περιοχή όσο και από την αλληλεπίδρασή του με τις ομάδες οξέος, οι οποίες αποκτούν ιδιαίτερη σημασία όσο λιγότερο ενυδατωμένος είναι ο πολυμερικός ηλεκτρολύτης. Η καλύτερη κατανόηση της διάλυσης των μορίων στο εσωτερικό των πρωτονιακών μεμβρανών επιτυγχάνεται με μελέτες της μηχανικής των μορίων, αλλά και με μελέτες δυναμικής προσομοίωσης που έχουν πραγματοποιηθεί τα τελευταία χρόνια.

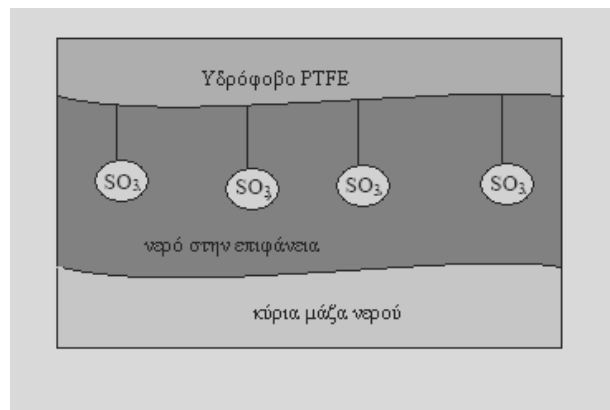
Τα μοριακά τμήματα από τα οποία αποτελείται το Nafion[®], όπως για παράδειγμα το τριφθωροθειϊκό οξύ ($\text{CF}_3\text{SO}_3\text{H}$), ο διφθωρομεθανικός αιθέρας (CF_3OCF_3), το παρατολουενικό θειϊκό οξύ ($\text{CH}_3\text{C}_6\text{H}_4\text{SO}_3\text{H}$), τα πολυφθωροσουλφονικά ολιγομερή και οι πλευρικές αλυσίδες ($\text{CF}_3\text{OCF}_2\text{CF}(\text{CF}_3)\text{OCF}_2\text{CF}_2\text{SO}_3\text{H}$), χρησιμοποιούνται για την προσομοίωση των ηλεκτροχημικών καταστάσεων των διαλυτών μορίων που υπάρχουν στη μεμβράνη [27]. Από την άλλη μεριά, η μοντελοποίηση της δομής των συστατικών της μεμβράνης μπορεί να πραγματοποιηθεί με τη χρήση των υπολογισμών της ηλεκτρονιακής δομής, ενώ η διάσταση αλλά και η ενυδάτωση του οξέος είναι άμεση συνάρτηση της δομής και της χημικής σταθερότητας των ομάδων SO_3^- .

Η προσθήκη των μορίων του νερού στο $\text{CF}_3\text{SO}_3\text{H}$ σχηματίζει με τα πρωτόνια του οξέος δεσμούς υδρογόνου, μικρότερου μεγέθους από το συνηθισμένο ($\sim 2.8 \text{ \AA}$). Έχει αποδειχθεί ότι η πλήρης απόσπαση του πρωτονίου από το SO_3^- πραγματοποιείται μετά από την προσθήκη τουλάχιστον έξι μορίων νερού, ενώ η μελέτη των ολιγομερών

του Nafion[®] δείχνει ότι οι ομάδες SO_3^- σχηματίζουν πέντε δεσμούς υδρογόνου στα μόρια του διαλύτη νερού [26]. Για μικρές περιεκτικότητες νερού, η επαφή μεταξύ των μορίων του νερού μειώνεται σημαντικά και κατά συνέπεια οι δεσμοί υδρογόνου αναμένεται να είναι πιο ισχυροί, γεγονός που μειώνει τη διηλεκτρική σταθερά, αλλά και τη διαδικασία σπασίματος/σχηματισμού του δεσμού που είναι απαραίτητη για τη μεταφορά των πρωτονίων.

Η αλληλεπίδραση του νερού με τις ομάδες οξέος πολώνει τα πρωτόνια στους δεσμούς υδρογόνου και για αυτό αναμένεται και η αύξηση στην ενέργεια των πρωτονίων, που οδηγεί με τη σειρά της στην αύξηση της ενθαλπίας ενεργοποίησης και στη μείωση του ρυθμού μεταφοράς των πρωτονίων. Η κατανομή των φορτίων των πρωτονίων και το θεωρούμενο ηλεκτροστατικό δυναμικό στην περιοχή των γειτονικών λειτουργικών ομάδων επηρεάζεται κατά κύριο λόγο από τη χημική αλληλεπίδραση των πρωτονίων με τα όξινα ανιόντα, την τοπική διηλεκτρική σταθερά του νερού στην περιοχή των ομάδων οξέος και το χωρικό διαχωρισμό των ακίνητων ανιόντων οξέος που συνήθως κυμαίνεται στα 6-12 Å.

Παρά το γεγονός ότι η ακριβής εικόνα του πρωτονιωμένου νερού στο Nafion[®] δεν είναι γνωστή, όλα τα μόρια νερού που περιέχονται στο Nafion[®] θεωρείται ότι δεν βρίσκονται στην ίδια κατάσταση. Η μεταφορά των πρωτονίων κοντά στην επιφάνεια του πορώδους, δηλαδή στα 3-4 Å που είναι το σύνηθες μέγεθος των μορίων του νερού, πραγματοποιείται με τη βοήθεια ισχυρών δεσμών που αναπτύσσονται στα μόρια του νερού που βρίσκονται κοντά στις ομάδες SO_3^- . Εξάλλου, η μεταφορά των πρωτονίων στο κέντρο του πόρου είναι παρόμοια με τη μεταφορά που πραγματοποιείται στον κύριο όγκο του νερού. Η μεταφορά του νερού στην επιφάνεια χαρακτηρίζεται από υψηλότερη ενέργεια ενεργοποίησης και χαμηλότερο ρυθμό μεταφοράς πρωτονίων. Τα δύο είδη των μορίων του νερού που συνυπάρχουν στο Nafion[®] φαίνονται στο Σχήμα 2.7.



Σχήμα 2. 7: Η δομή της μεμβράνης ανταλλαγής πρωτονίων στην ένυδρη φάση της

Η επιφανειακή πυκνότητα των ομάδων SO_3^- και η δομή και το μέγεθος των πόρων καθορίζουν τη συνεισφορά της πρωτονιακής μεταφοράς από την επιφάνεια στον κύριο όγκο του νερού. Καθώς η μεμβράνη έρχεται σε κατάσταση κορεσμού, το μέγεθος των πόρων αυξάνεται, γεγονός που οδηγεί σε μεγαλύτερη αναλογία του νερού, προσδίδοντας μεγαλύτερο ρυθμό στην πρωτονιακή μεταφορά στο μέσο των πόρων. Ο συνολικός ρυθμός μεταφοράς των πρωτονίων αυξάνεται με την ακτίνα του πόρου μέχρι η μεμβράνη να φτάσει στην κατάσταση κορεσμού, όπου η μέση διάμετρος του πόρου είναι 4-6 nm. Οι Paddison et al. [28,29] ανέπτυξαν ένα στατιστικό μηχανικό μοντέλο στο οποίο η μεταφορά των πρωτονίων κοντά στο πορώδες τοίχωμα (~1.2 nm από το πορώδες τοίχωμα) ήταν εξαιρετικά αργή και καθορίστηκε ως η ταχύτητα του μηχανισμού μεταφοράς, ενώ η μεταφορά των πρωτονίων στις κεντρικές περιοχές ήταν εξαιρετικά γρήγορη επιτρέποντας το χαρακτηρισμό της ως μηχανισμό Grotthuss. Ο Eikerling [30] παρουσίασε ένα φαινομενικό μοντέλο, όπου η συνολική πρωτονιακή αγωγιμότητα είναι αφενός το αποτέλεσμα της συνεισφοράς της περιοχής που κυριαρχεί στο μέσο του πόρου και η οποία συμπεριφέρεται με παρόμοιο τρόπο με την κύρια μάζα και αφετέρου της συνεισφοράς της περιοχής που βρίσκεται κοντά στην επιφάνεια του πόρου κατά μήκος της περιοχής όπου βρίσκονται οι ομάδες SO_3^- . Η αγωγιμότητα στην επιφάνεια είναι σημαντικά μικρότερη, ενώ και η ελεύθερη ενέργεια είναι επίσης μεγαλύτερη, από την αντίστοιχη στην περιοχή της κύριας μάζας. Όσο μεγαλύτερη είναι η πυκνότητα των ομάδων SO_3^- τόσο μεγαλύτερη είναι και η αγωγιμότητα στην επιφάνεια, ενώ η αύξηση στην ακτίνα του πόρου αυξάνει την πιθανότητα αποβολής πρωτονίων. Οι Mafe et al. [31] ανέπτυξαν ένα διφασικό μοντέλο για να

περιγράφουν την πρωτονιακή αγωγιμότητα του πορώδους για μεμβράνες δεδομένου φορτίου.

Οι ενέργειες ενεργοποίησης και οι συντελεστές διάχυσης εκτιμήθηκαν για τις αγωγιμότητες της επιφάνειας, χρησιμοποιώντας ένα απλό μικροσκοπικό μοντέλο που λαμβάνει υπόψη την αντικατάσταση των αντίθετα φορτισμένων ιόντων από ομάδες με δεδομένο φορτίο σαν το ρυθμορυθμιστικό βήμα της διαδικασίας. Η αγωγιμότητα της κύριας μάζας λαμβάνεται από πειραματικά δεδομένα και η ποιοτική συμπεριφορά της συνεισφοράς των δύο περιοχών καθορίζεται συγκεκριμένα για τις μεμβράνες ανταλλαγής ιόντων. Γενικά η μακρομοριακή δομή του Nafion[®] καθιστά αδύνατο το χειρισμό των εσωτερικών μορίων και κατά συνέπεια μόνο οι πολυμερικές υποομάδες συμμετέχουν στις ισχυρές αλληλεπιδράσεις με το νερό.

2.3.5 Πρωτονιακή αγωγιμότητα για το Nafion[®]

Όπως ήδη έχει αναφερθεί, ένα από τα πλέον σημαντικά θέματα στην ανάπτυξη των κυψελίδων καυσίμου πολυμερικής μεμβράνης αποτελεί η μελέτη της απόδοσής τους, συναρτήσει των επιπέδων υγρασίας που υπάρχουν σε αυτές. Οι Anantaraman και Gardner [32] πραγματοποίησαν μετρήσεις αγωγιμότητας για τη μεμβράνη Nafion[®] κάτω από διαφορετικές συνθήκες υγρασίας χρησιμοποιώντας μια τεχνική ανάκλασης ομοαξονικού άξονα. Εξαιτίας του μεγάλου κενού στον άξονα συγκριτικά με το πάχος της μεμβράνης έκαναν την υπόθεση ότι η μέτρηση της αγωγιμότητας της μεμβράνης αναπαριστά μια μέση αντίσταση που αναπτύσσεται σε αυτή. Επιπλέον, βρήκαν ότι η αγωγιμότητα αναστρέφεται όταν η υγρασία είναι κοντά στο 100% αποδεικνύοντας έτσι ότι τα ακρινά μόρια του νερού που βρίσκονται σε ασαφείς δεσμούς παίζουν σημαντικό ρόλο στον καθορισμό της υψηλής αγωγιμότητας του Nafion[®] σε υψηλά ποσοστά περιεχόμενης υγρασίας.

Γενικά η πρωτονιακή αγωγιμότητα του Nafion[®] θεωρείται ότι είναι άμεσα εξαρτώμενη από τη μικροδομή του και το περιεχόμενο νερό της. Όταν το περιεχόμενο νερό της μεμβράνης είναι μικρό δεν διαχωρίζονται όλες οι ομάδες του οξέος και η αλληλεπίδραση ανάμεσα στα μόρια του νερού μέσω των δεσμών υδρογόνου είναι μικρή, έχοντας σαν αποτέλεσμα χαμηλή διηλεκτρική σταθερά και

μικρό ρυθμό μεταφοράς πρωτονίων που οριοθετείται αρχικά στην περιοχή της επιφάνειας που παρουσιάζει πολύ μικρή αγωγιμότητα. Στην περίπτωση που το περιεχόμενο νερό της μεμβράνης είναι σε μεγαλύτερα επίπεδα, οι ιδιότητες του νερού στο Nafion[®] προσεγγίζουν τις αντίστοιχες ιδιότητες που έχει το νερό ως διαλύτης. Κατά συνέπεια μπορεί να θεωρηθεί πως στο εσωτερικό της μεμβράνης Nafion[®] υπάρχουν δυο υδατικά περιβάλλοντα διαφορετικά μεταξύ τους [28,30,33]. Για παράδειγμα το νερό στην ενδιάμεση περιοχή του πόρου αναφέρεται σαν κύρια μάζα νερού (bulk water) και θεωρείται ότι σ' αυτό η κινητικότητα των πρωτονίων είναι μεγάλης ταχύτητας. Αντίθετα, το νερό κοντά στην επιφάνεια των πόρων και κατά μήκος του τόξου των ομάδων SO₃ [33] αναφέρεται σαν «επιφανειακό νερό» και η κινητικότητα των πρωτονίων σε αυτή την επιφάνεια είναι πολύ μικρότερη από την αντίστοιχη κινητικότητα των πρωτονίων που βρίσκονται στον κύριο όγκο του νερού, γεγονός που αποδίδεται στις ισχυρές ηλεκτροστατικές δυνάμεις που αναπτύσσονται στις ομάδες SO₃⁻ [33]. Κατά συνέπεια, η μετρούμενη πρωτονιακή αγωγιμότητα σε δεδομένες τιμές περιεχόμενου νερού, μπορεί να θεωρηθεί ως ο μέσος όρος της επιφανειακής αγωγιμότητας και της αγωγιμότητας της κύριας μάζας, ενώ εξαρτάται από την ακτινική κατανομή των πρωτονίων και του περιεχόμενου νερού στο Nafion[®] [28] και μπορεί να μεταβάλλεται κατά δύο ή και περισσότερες τάξεις μεγέθους, καθώς η σχετική υγρασία αυξάνεται όταν η μεμβράνη περνάει από τη ξηρή κατάσταση στην κατάσταση κορεσμού.

Οι Choi et al. [33] θεωρούν ότι η μεταφορά των πρωτονίων στο Nafion[®] πραγματοποιείται μέσω i) ενός επιφανειακού μηχανισμού διάχυσης που λαμβάνει χώρα κοντά στο τοίχωμα του πόρου ή για χαμηλή ενεργότητα του νερού π.χ σε ένα επίπεδο που απέχει περίπου 1 nm από το τοίχωμα του πόρου [28, 33] και ii) ενός μηχανισμού διάχυσης του μέσου που κυριαρχεί στην κεντρική περιοχή του πόρου ή για υψηλές ενεργότητες νερού. Στον κύριο όγκο, η πρωτονιακή αγωγιμότητα βασίζεται στο μηχανισμό Grotthuss, αλλά τα ιόντα H₃O⁺ επίσης συμπεριλαμβάνονται στα φαινόμενα μεταφοράς μάζας [28,30,33].

Η θερμοκρασία αποτελεί έναν επίσης καθοριστικό παράγοντα για τον καθορισμό της αγωγιμότητας του Nafion[®]. Οι Cappadonia et al. [34] μελέτησαν την επίδραση τόσο του νερού όσο και της θερμοκρασίας στην αγωγιμότητα της μεμβράνης Nafion[®]. Απέδειξαν ότι η αγωγιμότητα εμφανίζει δυο διακριτές περιοχές χαρακτηριστικές για τη

συμπεριφορά Arrhenius: μια περιοχή χαμηλής θερμοκρασίας η οποία χαρακτηρίζεται από υψηλή ενέργεια ενεργοποίησης και μια περιοχή υψηλών θερμοκρασιών με χαμηλές ενέργειες ενεργοποίησης. Η μετάβαση από την περιοχή χαμηλών θερμοκρασιών στην περιοχή υψηλών πραγματοποιείται περίπου στους 130°C, ενώ θεωρήθηκε ότι η ασυνέχεια που παρατηρείται στην αγωγιμότητα οφείλεται στην ψύξη του νερού (αλλαγή φάσης) στην μεμβράνη που πραγματοποιείται σ' αυτήν τη θερμοκρασία.

Οι Zawodzinski et al. [35-37], προσπαθώντας να περιγράψουν τη μεταφορά των κινούμενων ειδών σε μια κυψελίδα καυσίμου, συνέκριναν τρεις παρόμοιες μεμβράνες (Nafion® 117, Μembrάνη C και Dow) ως προς το νερό που εκροφάται από την κάθε μια και ως προς τις ιδιότητες μεταφοράς τους. Οι τρεις ιδιότητες μεταφοράς στις οποίες εστίασαν, ήταν η πρωτονιακή αγωγιμότητα, ο συντελεστής διάχυσης του νερού και ο συντελεστής ηλεκτροόσμωσης.

Παρά το γεγονός ότι όλες οι μεμβράνες που μελετήθηκαν είχαν σαν κύριο συστατικό το πολυφθωροσουλφονικό οξύ, οι μεμβράνες Dow παρουσίασαν κατά 50% μεγαλύτερη πρωτονιακή αγωγιμότητα στο υγρό νερό για ένα μεγάλο εύρος θερμοκρασιών. Το περιεχόμενο νερό σε μια μεμβράνη εμβαπτισμένη σε θειϊκό οξύ, αποδείχθηκε ότι ήταν 15% περισσότερο για τη μεμβράνη Dow σε σχέση με την αντίστοιχη ποσότητα του νερού που περιεχόταν στις άλλες δυο μεμβράνες. Το γεγονός αυτό σε συνδυασμό με το χαμηλότερο ισοδύναμο βάρος, που πρακτικά σημαίνει μεγαλύτερο αριθμό ομάδων θειϊκού οξέος, μπορεί να θεωρηθεί ως παράγοντας που συνεισφέρει στην αυξημένη αγωγιμότητα της συγκεκριμένης μεμβράνης, παρά το γεγονός ότι η συμπεριφορά των θειϊκών ομάδων είναι πανομοιότυπη και στις τρεις μεμβράνες. Συνεπώς, αύξηση του περιεχόμενου νερού στη μεμβράνη έχει σαν αποτέλεσμα την αύξηση της αγωγιμότητάς της. Ένας αποτελεσματικός τρόπος για να αυξηθεί η πρωτονιακή αγωγιμότητα της μεμβράνης, χωρίς την προσθήκη επιπρόσθετου οξέος, θα μπορούσε να είναι η παραγωγή μιας μεμβράνης με μεγαλύτερη δυνατότητα διόγκωσης με μηχανισμούς μορφολογικούς ή μοριακού βάρους παρά το γεγονός ότι με αυτόν τον τρόπο θα επηρεαζόταν πιθανώς η μηχανική συμπεριφορά της μεμβράνης.

Οι Casciola et al. [38] πραγματοποίησαν μετρήσεις εμπέδησης με ηλεκτρικό πεδίο κάθετο προς την επιφάνεια της μεμβράνης και απέδειξαν ότι υπάρχει μια μη

αντιστρεπτή υποβάθμιση της μεμβράνης η οποία εξαρτάται από τη θερμοκρασία και τη σχετική υγρασία (RH). Συγκεκριμένα κατάφεραν να αποδείξουν ότι όσο μεγαλύτερη είναι η σχετική υγρασία στην μεμβράνη τόσο μικρότερη είναι η διακύμανση της θερμοκρασίας στην οποία πραγματοποιείται η υποβάθμιση της μεμβράνης. Προκειμένου να προσδιορίσουν αν η υποβάθμιση της μεμβράνης είναι αποτέλεσμα της μείωσης της αποτελεσματικής επιφάνειας επαφής ανάμεσα στη μεμβράνη και στα ηλεκτρόδια εξαιτίας της διόγκωσης/μαλακώματος της μεμβράνης ή εξαιτίας της διαμόρφωσης των ιδιοτήτων της μεταφοράς της μεμβράνης, εξέτασαν την ανάπτυξη της συχνότητας απόκρισης σε σχέση με τη μείωση της αγωγιμότητας. Τα πειραματικά τους αποτελέσματα έδειξαν ότι υπάρχει αύξηση στην επιφάνεια επαφής γεγονός που οδηγεί στο συμπέρασμα πως η υποβάθμιση της αγωγιμότητας είναι αποτέλεσμα των μεταβολών των ιδιοτήτων της μεμβράνης.

2.4 Διεργασίες μεταφοράς και παραγωγής νερού μέσα στην κυψελίδα καυσίμου

Υπάρχουν διάφοροι μηχανισμοί για την κίνηση του νερού μέσα από την πολυμερική μεμβράνη. Αφενός το νερό παράγεται στην πλευρά της καθόδου ως αποτέλεσμα της ηλεκτροχημικής αντίδρασης με ρυθμό:

$$N_{H_2O,gen} = \frac{i}{2F}, (mol/s \cdot cm^2) \quad (2.4)$$

όπου,

i: η πυκνότητα ρεύματος (A/cm²) και

F: η σταθερά του Faraday.

Επίσης, το νερό συμπαρασύρρεται από την άνοδο στην κάθοδο καθώς τα πρωτόνια κινούνται μέσα από τον ηλεκτρολύτη. Το φαινόμενο αυτό ονομάζεται ηλεκτροόσμωση. Η ροή του νερού εξαιτίας της ηλεκτροόσμωσης δίνεται από τη σχέση:

$$N_{H_2O,drag} = \xi(\lambda) \frac{i}{F}, (mol/s \cdot cm^2) \quad (2.5)$$

όπου, ξ είναι ο συντελεστής ηλεκτροόσμωσης και ορίζεται ως το πλήθος μορίων νερού ανά πρωτόνιο:

$$\xi = \frac{N(H_2O)}{N(H^+)} \quad (2.6)$$

Γενικά, ο συντελεστής αυτός είναι συνάρτηση της ενυδάτωσης της μεμβράνης (λ). Οι αναφορές στην βιβλιογραφία δίνουν αρκετά διαφορετικές τιμές για τον συντελεστή, ανάλογα με τη μέθοδο λήψης και επεξεργασίας των πειραματικών δεδομένων.

Ένας τρόπος να μετρηθεί ο συντελεστής ηλεκτροόσμωσης, είναι με την επιβολή ρεύματος διαμέσου της μεμβράνης και την μέτρηση του ύψους μιας στήλης που περιέχει νερό [39]. Με τη χρήση της τεχνικής αυτής, ο Le Conti κατέγραψε για τον συντελεστή ηλεκτροόσμωσης τιμές που κυμαίνονται από 2-3 για περιεχόμενο νερό $15 < \lambda < 25$. Το συμπέρασμα της μελέτης αυτής ήταν ότι ο συντελεστής ηλεκτροόσμωσης μειώνεται γραμμικά με το περιεχόμενο νερό στη μεμβράνη (λ). Χρησιμοποιώντας την ίδια τεχνική, ο Zawodzinski [6] κατέγραψε για πλήρως ενυδατωμένη μεμβράνη Nafion1100 τιμή του συντελεστή ίση με 2.5, ενώ για $\lambda=11$, η τιμή του συντελεστή ήταν ίση με 0.9.

Μια άλλη, ηλεκτροχημική, μέθοδος, αναπτύχθηκε από τους Fuller και Newman [40] η οποία είναι καταλληλότερη για την περίπτωση ενυδάτωσης της μεμβράνης με ατμούς νερού. Βασίζεται στο διαφορετικό ηλεκτροχημικό δυναμικό που αναπτύσσεται μεταξύ των δύο πλευρών μιας μεμβράνης που είναι εκτεθειμένες σε διαφορετικές ενεργότητες νερού. Σε αυτή την περίπτωση, ο συντελεστής ηλεκτροόσμωσης δίνεται από τη σχέση:

$$\xi = \frac{F \Delta \Phi}{RT \log \frac{a_{H_2O,r}}{a_{H_2O,l}}} \quad (2.7)$$

όπου, $\Delta \Phi$ είναι το μετρούμενο δυναμικό και $a_{H_2O,l}$ και $a_{H_2O,r}$ είναι η δραστηκότητα του νερού στην αριστερή και την δεξιά πλευρά της μεμβράνης, αντίστοιχα.

Οι τιμές που κατέγραψαν αντιστοιχούν σε σχεδόν σταθερή τιμή του ξ και ίση με 1,4, για $5 < \lambda < 14$, ενώ για μικρότερες τιμές του λ ($0 < \lambda < 5$), ο συντελεστής ξ σχεδόν μηδενίζεται. Για μεγαλύτερο εύρος τιμών του περιεχόμενου νερού, οι Zawodzinski

et al. [35] κατέγραψαν σχεδόν σταθερή τιμή του συντελεστή ηλεκτροόσμωσης και ίση με $\xi=1.0$ για $1.4<\lambda<14$.

2.4.1 Ηλεκτροόσμωση

Διάφορες μετρήσεις ηλεκτροόσμωσης έχουν πραγματοποιηθεί σε μεμβράνες πολυφθοροσουλφονικού οξέος και κατά κύριο λόγο στο Nafion[®] που βρίσκεται σε ισορροπία με το νερό στην κατάσταση ατμού [41-43]. Οι Zawodzinski et al. [41] παρατήρησαν ότι ο συντελεστής ηλεκτροοσμωτικής πίεσης για διάφορες μεμβράνες πολυφθοροσουλφονικού οξέος (Nafion[®], Dow και μεμβράνη C) είχε τιμή πολύ κοντά στη μονάδα, για ένα μεγάλο εύρος ενεργοτήτων του νερού (περιεχόμενο νερό στη μεμβράνη: $\lambda=5-14$), ενώ, για μεμβράνες εμβαπτισμένες σε υγρό νερό ο συντελεστής ηλεκτρο-όσμωσης αυξάνει στο 2.5. Εξηγούν τα αποτελέσματά τους με βάση δύο φαινομενικά ανταγωνιστικών παραγόντων: του αυξανόμενου περιεχόμενου νερού στη μεμβράνη που ενισχύει την πρωτονιακή αγωγιμότητα με ένα μηχανισμό μεταπήδησης και του αυξανόμενου περιεχόμενου νερού που οδηγεί σε μεγαλύτερους συντελεστές ηλεκτρο-όσμωσης. Καθώς το περιεχόμενο νερό στη μεμβράνη αυξάνεται, το νερό που περιέχεται στη μεμβράνη αποκτά τα χαρακτηριστικά του νερού διαλύτη βοηθώντας την πρωτονιακή αγωγιμότητα με το μηχανισμό της μεταπήδησης, γεγονός που δεν αμφισβητείται από το Zawodzinski [44]. Μια μεγαλύτερη συνεισφορά στη μεταπήδηση θα μπορούσε να υποδηλώνει ένα μικρότερο συντελεστή ηλεκτρο-όσμωσης αλλά αυτό δεν αποτελεί τον κανόνα. Αυξάνοντας το bulk-like νερό στις διογκωμένες μεμβράνες ενισχύεται η μεταπήδηση των πρωτονίων, αλλά στη συγκεκριμένη κατάσταση το νερό είναι πιο εύκολο να μεταφερθεί κατά μήκος της μεμβράνης μαζί με την κίνηση των πρωτονίων.

Τα αποτελέσματα αυτά υπογραμμίζουν το πρόβλημα της ηλεκτρο-όσμωσης στις κυψελίδες καυσίμου με άμεση τροφοδοσία αλκοόλης (DAFC). Επειδή οι περισσότερες από αυτές τις κυψελίδες τροφοδοτούνται με υγρό καύσιμο στην άνοδο οι συνθήκες λειτουργίας είναι παρόμοιες με εκείνες των μεμβρανών με υψηλή ηλεκτροοσμωτική πίεση. Αντίθετα, τα προβλήματα της ηλεκτρο-όσμωσης δεν εμφανίζονται στις κυψελίδες καυσίμου υδρογόνου ή με αναμορφωμένα καύσιμα γιατί το καύσιμο στην άνοδο τροφοδοτείται σε κατάσταση ατμού.

Οι Ren και Gottesfeld [45] υποστηρίζουν ότι ο συντελεστής ηλεκτροόσμωσης είναι παρόμοιος για διάφορες μεμβράνες που εξέτασαν. Επιπλέον, απέδειξαν ότι ο συντελεστής ηλεκτροόσμωσης μεταβάλλεται κατά $1 \text{ H}_2\text{O}/\text{H}^+$ σε ένα ευρύ πεδίο μεμβρανών με διαφορετικά ισοδύναμα βάρη. Η σύγκριση των συντελεστών ηλεκτροόσμωσης παρουσιάζει ιδιαίτερο ενδιαφέρον όταν γίνεται σε σχέση με τα μορφολογικά χαρακτηριστικά της μεμβράνης. Δεδομένου ότι όλες οι μεμβράνες έχουν τον ίδιο χημικό τύπο ο μεγαλύτερος συντελεστής ηλεκτροόσμωσης υποδηλώνει μεγαλύτερες υδρόφιλες περιοχές.

2.4.1 Αντίστροφη Διάχυση

Σε κάθε περίπτωση, τόσο η παραγωγή νερού στην κάθοδο, όσο και η ηλεκτροόσμωση, οδηγούν σε μια μεγάλη βαθμίδα συγκέντρωσης μεταξύ των δύο πλευρών της μεμβράνης. Λόγω της διαφοράς αυτής, μια ποσότητα του νερού διαχέεται μέσα από την μεμβράνη από την κάθοδο προς την άνοδο (αντίστροφη διάχυση). Ο ρυθμός της διάχυσης του νερού δίνεται από τη σχέση:

$$N_{\text{H}_2\text{O}, \text{diff}} = D(\lambda) \frac{\Delta c}{\Delta z}, (\text{mol} / \text{s} \cdot \text{cm}^2) \quad (2.8)$$

όπου,

D: ο συντελεστής διάχυσης του νερού στο ιονομερές με περιεχόμενο νερό λ και $\Delta c/\Delta z$: η κλίση της συγκέντρωσης του νερού στην z-διεύθυνση (διαμέσου της μεμβράνης).

Η μέτρηση του συντελεστή διάχυσης του νερού διαμέσου της πολυμερικής μεμβράνης δεν είναι απλή, για αυτό έχουν αναπτυχθεί πλήθος διαφορετικών μεθόδων για τον πειραματικό προσδιορισμό της τιμής του [46-50] και έχουν καταγραφεί τιμές που κυμαίνονται από $0.6 - 10 \times 10^{-6} \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1}$.

Θα πρέπει να σημειωθεί όμως, ότι με ορισμένες τεχνικές, ο συντελεστής διάχυσης που υπολογίζεται στην πραγματικότητα είναι ο συντελεστής αυτο-διάχυσης του νερού, D_s , επομένως απαιτείται η διόρθωσή του για τον υπολογισμό του συντελεστή διάχυσης που αντιστοιχεί στο νόμο του Fick [51]. Η διόρθωση αυτή δίνεται από τη σχέση:

$$D = \frac{\partial(\ln a)}{\partial(\ln C)} D_s \quad (2.9)$$

όπου,

a: η θερμοδυναμική ενεργότητα του νερού και

C: η συγκέντρωσή του.

Ο Motupally [52] μελέτησε την κίνηση του νερού σε μεμβράνες Nafion® και συγκρίνοντας τα αποτελέσματα που κατέγραψε με τις διάφορες τιμές για τον συντελεστή διάχυσης που αναφέρονταν στην βιβλιογραφία, πρότεινε τις ακόλουθες σχέσεις για τον προσδιορισμό του συντελεστή διάχυσης του νερού:

$$D(\lambda) = 3.1 \times 10^{-3} \lambda (e^{0.28\lambda} - 1) \exp\left(\frac{-2436}{T}\right) \quad \text{για } 0 < \lambda < 3 \quad (2.10)$$

και

$$D(\lambda) = 4.17 \times 10^{-4} \lambda (161e^{-\lambda} + 1) \exp\left(\frac{-2436}{T}\right) \quad \text{για } 3 < \lambda < 17 \quad (2.11)$$

Η κίνηση του νερού είναι επίσης δυνατή, εκτός από το μηχανισμό της διάχυσης, λόγω υδραυλικής πίεσης που μπορεί να αναπτυχθεί μεταξύ των δύο πλευρών της μεμβράνης όταν υπάρχει διαφορά πίεσης μεταξύ της καθόδου και της ανόδου. Στην περίπτωση αυτή, ο ρυθμός διαπερατότητας της μεμβράνης είναι:

$$N_{H_2O,hyd} = k_{hyd}(\lambda) \frac{\Delta P}{\Delta z}, \left(\frac{mol}{s \cdot cm^2} \right) \quad (2.12)$$

όπου,

k_{hyd} : ο συντελεστής υδραυλικής περατότητας της μεμβράνης με περιεχόμενο νερό λ , και

$\Delta P/\Delta z$: η κλίση της πίεσης στην z-διεύθυνση.

Οι παραπάνω μηχανισμοί κίνησης του νερού αντιστοιχούν σε διαφορετικές κατευθύνσεις κίνησής του, είτε από την άνοδο προς την κάθοδο, είτε το αντίστροφο. Έτσι για παράδειγμα, η αντίστροφη διάχυση και η ηλεκτροόσμωση δρούν ανταγωνιστικά ως προς την ξήρανση της μεμβράνης στην πλευρά της ανόδου. Στην περίπτωση που το πάχος της μεμβράνης είναι μικρό, τα δύο φαινόμενα «ισορροπούν» και επομένως αποφεύγεται η ξήρανση της ανόδου. Ωστόσο, σε

μεμβράνες με μεγαλύτερο πάχος, δεν συμβαίνει το ίδιο, με αποτέλεσμα να λαμβάνει χώρα η ξήρανση της μεμβράνης στην πλευρά της ανόδου. Αυτό παρατηρήθηκε από τους Buchi και Scherer [53] οι οποίοι μελέτησαν μεγαλύτερο πάχος μεμβρανών συνδυάζοντας αρκετά στρώματα Nafion.

Τον προσδιορισμό της πιθανής ξήρανσης τον πέτυχαν μετρώντας την αντίσταση της μεμβράνης ή του κάθε στρώματος Nafion® σε μεμβράνες με μεγαλύτερο πάχος. Από τις μετρήσεις τους προέκυψε ότι το μόνο στρώμα που εμφάνιζε αύξηση της αντίστασής του για διαφορετικές τιμές έντασης ρεύματος ήταν το στρώμα που βρισκόταν σε άμεση επαφή με την πλευρά της ανόδου. Το γεγονός αυτό αποδεικνύει ότι λάμβανε χώρα στην πλευρά της ανόδου ξήρανση της μεμβράνης λόγω ηλεκτροόσμωσης, εξαιτίας της ανεπάρκειας της αντίστροφης διάχυσης να επανυγρώνει την άνοδο.

Σε μια άλλη μελέτη, οι Janssen και Overvelde [54] μελέτησαν την καθαρή κίνηση νερού σε μια κυψελίδα καυσίμου υπό συνθήκες λειτουργίας, χρησιμοποιώντας μεμβράνες Nafion® 105 και 112. Βρήκαν ότι η καθαρή (*net*) κίνηση νερού (ανεξάρτητα του μηχανισμού) διαμέσου της μεμβράνης είναι αρκετά μικρότερη από τις προηγούμενες αναφορές στην βιβλιογραφία, ενώ εξαρτάται σημαντικά από την ενυδάτωση της ανόδου. Επίσης, δεν παρατήρησαν σημαντική επίδραση της στοιχειομετρίας των αντιδρώντων ή της κλίσης της πίεσης, γεγονός που υποδηλώνει ότι η υδραυλική διαπερατότητα σε αυτές τις μεμβράνες είναι αμελητέα.

2.5 Υγρασία των αντιδρώντων – Ενυδάτωση της μεμβράνης στην άνοδο κατά τη λειτουργία της κυψελίδας

Στις προηγούμενες παραγράφους παρουσιάστηκε ο ρόλος της παρουσίας του νερού στη μεμβράνη, καθώς και οι μηχανισμοί κίνησης του νερού μέσα από την μεμβράνη και πώς αυτοί επηρεάζουν την λειτουργία της κυψελίδας. Ωστόσο, όπως αναφέρθηκε, είναι δυνατόν να εμφανιστεί ξήρανση της μεμβράνης εξαιτίας της ηλεκτροόσμωσης. Ο λόγος αυτός κάνει αναγκαία την τροφοδοσία των αντιδρώντων στην κυψελίδα αφού πρώτα κορεστούν σε ατμούς νερού. Όμως, ο κορεσμός των αντιδρώντων στην θερμοκρασία λειτουργίας της κυψελίδας δεν είναι ο κανόνας. Σε ορισμένες περιπτώσεις είναι απαραίτητο στην άνοδο να γίνεται τροφοδοσία με

περίσσεια υγρασίας, ενώ στην κάθοδο χαμηλή σχετική υγρασία των αντιδρώντων είναι συχνά επαρκής.

Ως *αναλογία υγρασίας* ορίζεται ο λόγος της ποσότητας ατμών νερού προς την ποσότητα του ξηρού αερίου.

Ως *μαζική αναλογία υγρασίας* ορίζεται ο λόγος της μάζας των ατμών του νερού προς την μάζα του ξηρού αερίου,

$$x = \frac{G_v}{G_a} \quad (2.13)$$

ενώ η γραμμομοριακή αναλογία υγρασίας είναι ο λόγος των moles των ατμών νερού προς τα moles του ξηρού αερίου,

$$\chi = \frac{N_v}{N_a} \quad (2.14)$$

Η σχέση μεταξύ της μαζικής και γραμμομοριακής αναλογίας υγρασίας είναι

$$x = \frac{M_w}{M_a} \chi \quad (2.15)$$

Η γραμμομοριακή αναλογία των αερίων είναι ίδια με την αναλογία των μερικών πιέσεων

$$x = \frac{P_v}{P_a} = \frac{P_v}{P - P_v} \quad (2.16)$$

όπου,

P: η ολική πίεση και

P_v και P_a: οι μερικές πιέσεις των ατμών και του ξηρού αερίου αντίστοιχα.

Η σχετική υγρασία ορίζεται ως ο λόγος της μερικής πίεσης των ατμών P_v, προς την πίεση κορεσμού P_{vs}, η οποία αντιστοιχεί στη μέγιστη ποσότητα ατμών νερού που μπορεί να υπάρξει σε δεδομένες συνθήκες:

$$\phi = \frac{P_v}{P_{vs}} \quad (2.17)$$

Η πίεση κορεσμού είναι συνάρτηση μόνο της θερμοκρασίας και οι διαφορετικές τιμές της συναρτήσει της θερμοκρασίας δίνονται σε θερμοδυναμικούς πίνακες. Έτσι, η πίεση κορεσμού (σε Pa) για οποιαδήποτε τιμή θερμοκρασίας μεταξύ 0°C και 100°C δίνεται από την ακόλουθη σχέση [19]:

$$p_{vs} = e^{aT^{-1}+b+cT+dT^2+eT^3+f \ln(T)} \quad (2.18)$$

όπου,

a, b, c, d, e, και f είναι οι συντελεστές:

$$a = -5800.2206$$

$$b = 1.3914993$$

$$c = -0.048640239$$

$$d = 0.41764768 \times 10^{-4}$$

$$e = -0.14452093 \times 10^{-7}$$

$$f = 6.5459673$$

Οι αναλογίες υγρασίας μπορούν να εκφραστούν με όρους σχετικής υγρασίας, πίεσης κορεσμού και ολικής πίεσης ως εξής:

$$x = \frac{M_w}{M_a} \frac{\varphi p_{vs}}{p - \varphi p_{vs}} \quad (2.19)$$

$$x = \frac{\varphi p_{vs}}{p - \varphi p_{vs}} \quad (2.20)$$

Ωστόσο, το νερό μπορεί να περιέχεται στο ρεύμα του αερίου είτε με τη μορφή ατμών, είτε στην υγρή φάση με την μορφή σταγονιδίων. Σε αυτή την περίπτωση, για παράδειγμα στην έξοδο της καθόδου, το συνολικό περιεχόμενο νερό θα είναι:

$$x = x_v + x_w \quad (2.21)$$

όπου,

x_v : το περιεχόμενο νερό υπό τη μορφή ατμών (σε γραμμάρια ατμού ανά γραμμάριο ξηρού αερίου) και

x_w : το περιεχόμενο νερό στην υγρή φάση (σε γραμμάρια υγρού νερού ανά γραμμάριο ξηρού αερίου).

Η ενθαλπία του ρεύματος της εξόδου σε αυτή την περίπτωση θα είναι:

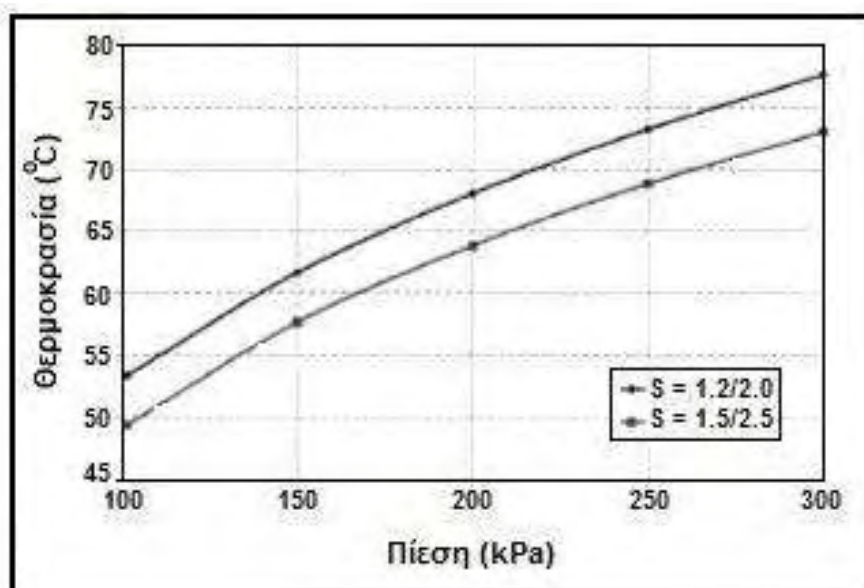
$$h_{vg} = c_{pg}t + x_v(c_{pv}t + h_{fg}) + x_w c_{pw}t \quad (2.22)$$

Σημειώνεται ότι όταν $x_w = 0$ τότε $x = x_v$ και όταν $x_w > 0$ τότε $x_v = x_{vs}$ (καθώς το αέριο έχει κορεστεί σε ατμούς).

Τα αντιδρώντα αέρια στις κυψέλες καυσίμου πολυμερικής μεμβράνης γενικά τροφοδοτούνται στην κυψελίδα ενυδατωμένα. Η διαδικασία ενυδάτωσής τους είναι σχετικά απλή σαν αρχή, ωστόσο σε πραγματικές συνθήκες λειτουργίας της κυψελίδας το πρόβλημα είναι πιο σύνθετο. Για τον πλήρη κορεσμό στη θερμοκρασία λειτουργίας της κυψελίδας ενός ξηρού αερίου που βρίσκεται σε συνθήκες περιβάλλοντος, απαιτούνται τόσο παροχή της απαιτούμενης ποσότητας νερού όσο και παροχή θερμότητας. Ο ψεκασμός νερού στο ρεύμα ενός σχετικά ξηρού ρεύματος αερίου μπορεί να οδηγήσει σε υποκορεσμό ή υπερκορεσμό του αερίου σε ατμούς.

Λαμβάνοντας υπόψη τις εξισώσεις που περιγράφουν τη λειτουργία της κυψελίδας, καθώς και τα ισοζύγια μάζας και ενέργειας που διέπουν τη λειτουργία της, είναι δυνατόν για δεδομένες συνθήκες λειτουργίας της κυψελίδας να υπολογιστούν οι απαιτούμενες ποσότητες νερού και θερμότητας για την σωστή ενυδάτωση των αντιδρώντων. Ωστόσο, επειδή οι πραγματικές συνθήκες λειτουργίας δεν είναι σταθερές/μόνιμες, αλλά δυναμικές, οι αντίστοιχες ποσότητες μεταβάλλονται συνεχώς οδηγώντας είτε σε έλλειψη είτε σε περίσσεια νερού στο σύστημα.

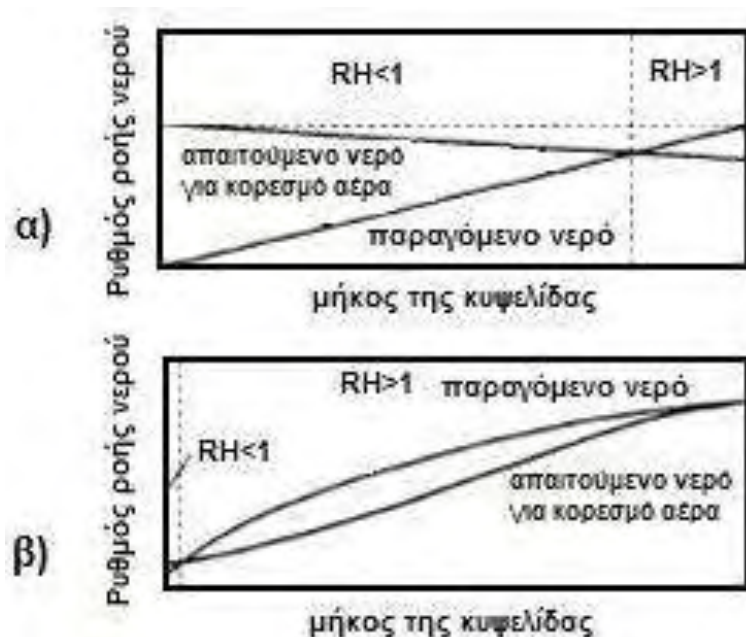
Στο Σχήμα 2.8 παρουσιάζονται οι συνθήκες πίεσης και θερμοκρασίας υπό τις οποίες μια κυψελίδα καυσίμου παράγει επαρκή ποσότητα νερού στην κάθοδο για την ενυδάτωση τόσο του ρεύματος τροφοδοσία της ανόδου όσο και της καθόδου, υποθέτοντας πλήρως ξηρά αέρια αρχικά. Πάνω από την καμπύλη, η απαιτούμενη ποσότητα νερού για την ενυδάτωση των αντιδρώντων είναι μεγαλύτερη από την παραγόμενη ποσότητα στην κάθοδο.



Σχήμα 2. 8: Θερμοκρασίες και πιέσεις στις οποίες παράγεται στην κυψελίδα καυσίμου αρκετό νερό, ώστε να εφυγρύνει τόσο την είσοδο του υδρογόνου, όσο και την είσοδο του αέρα

Προκύπτει βέβαια το ερώτημα, εάν το παραγόμενο νερό στην κάθοδο επαρκεί για την ενυδάτωση της τροφοδοσίας της καθόδου, ποιος είναι ο λόγος της ενυδάτωσης του ρεύματος πριν την είσοδο στην κυψελίδα. Γενικά, η ενυδάτωση είναι απαραίτητη ώστε να μην ξηρανθεί η μεμβράνη κοντά στην είσοδο της κυψελίδας. Στο Σχήμα 2.9α γίνεται φανερό πως ενώ παράγεται αρκετή ποσότητα νερού, στο μεγαλύτερο μήκος των καναλιών της καθόδου, ο αέρας παραμένει ακόρεστος σε ατμούς. Οι παραδοχές για τις συνθήκες λειτουργίας της κυψελίδας (ξηρή τροφοδοσία των αντιδρώντων, ισόθερμη λειτουργία της κυψελίδας, μηδενική πτώση πίεσης στα κανάλια ροής, σταθερός ρυθμός παραγωγής νερού (δλδ, σταθερός ρυθμός αντίδρασης).

Με πιο ρεαλιστικές παραδοχές και συνθήκες επιλεγμένες έτσι ώστε ο αέρας να είναι πλήρως κορεσμένος σε ατμούς στην έξοδο των καναλιών ροής της καθόδου, προκύπτει η συμπεριφορά του Σχήματος 2.9β. Αυτή η συμπεριφορά αντιστοιχεί σε υπέρκορο σε ατμούς αέρα κατά μήκος των καναλιών ροής της καθόδου, γεγονός που μπορεί να οδηγήσει σε άλλα προβλήματα που θα συζητηθούν στη συνέχεια.



Σχήμα 2. 9: Προφίλ νερού σε μια κυψελίδα καυσίμου α) υποθέτοντας ομοιόμορφη πυκνότητα ρεύματος και ισόθερμες συνθήκες και β) υποθέτοντας πραγματική πυκνότητα ρεύματος και αύξηση της θερμοκρασίας του αέρα από την είσοδο στην έξοδο.

Με κατάλληλο σχεδιασμό των καναλιών ροής και πλήρη κατανόηση των διεργασιών μεταφοράς μάζας και θερμότητας στην κυψελίδα είναι δυνατή η βελτιστοποίηση των συνθηκών υπό τις οποίες θα υπάρχει σωστή ενυδάτωση των αντιδρώντων αερίων στην κυψελίδα.

2.5.1 Μέθοδοι και τεχνικές για την ενυδάτωση των αντιδρώντων

Όπως αναφέρθηκε, πρέπει και τα δύο τα ρεύματα τροφοδοσίας των αντιδρώντων να ενυδατώνονται. Στην πλευρά της ανόδου έτσι ώστε να αποφεύγεται η ξήρανση της μεμβράνης λόγω ηλεκτροόσμωσης και στην πλευρά της καθόδου ώστε, εάν ο ρυθμός του παραγόμενου νερού είναι μικρότερος από το ρυθμό που απομακρύνεται το νερό από το ξηρό αέριο, να αποφεύγεται και πάλι η ξήρανση της μεμβράνης.

Η ενυδάτωση των αντιδρώντων μπορεί να πραγματοποιηθεί με τους ακόλουθους τρόπους:

- α) με χρήση κορεστή αερίων, όπου το ξηρό αέριο διέρχεται μέσα από μια ποσότητα νερού
- β) με απευθείας έγχυση νερού ή ατμού στο ρεύμα του ξηρού αερίου
- γ) με την μεταφορά μάζας νερού (και θερμότητας) μέσα από ένα διαπερατό σε νερό μέσο

δ) με την μεταφορά μάζας νερού (και θερμότητας) πάνω από μια απορροφητική επιφάνεια (*enthalpy wheel*).

Ο πρώτος τρόπος χρησιμοποιείται συνηθέστερα για εργαστηριακές εφαρμογές, όπου απαιτούνται χαμηλές παροχές για χρήση σε κυψελίδες καυσίμου μικρού μεγέθους. Το αέριο περνά μέσα από ένα πορώδες μέσο τοποθετημένο μέσα σε υγρό νερό που θερμαίνεται. Με αυτό τον τρόπο φυσαλίδες του αερίου σχηματίζονται μέσα στο νερό δημιουργώντας μεγάλη επιφάνεια επαφής όπου και πραγματοποιείται η εξάτμιση του νερού. Το επιθυμητό επίπεδο ενυδάτωσης επιτυγχάνεται ελέγχοντας τη θερμοκρασία του υγρού νερού και η απόδοση της διεργασίας εξαρτάται από τη στάθμη του υγρού νερού, η οποία θα πρέπει να παραμένει συνεχώς σταθερή.

Η απευθείας έγχυση του νερού είναι πιο απλή και εύκολο να ελεγχθεί μέθοδος. Η απαιτούμενη ποσότητα του νερού προς έγχυση μπορεί να υπολογιστεί για διάφορες συνθήκες σύμφωνα με τη σχέση:

$$\dot{m}_{H_2O} = \dot{m}_{Air} \frac{M_{H_2O}}{M_{Air}} \left(\frac{\phi P_{sat}(T)}{P - \phi P_{sat}(T)} - \frac{\phi_{amb} P_{sat}(T_{amb})}{P_{amb} - \phi_{amb} P_{sat}(T_{amb})} \right) \quad (2.23)$$

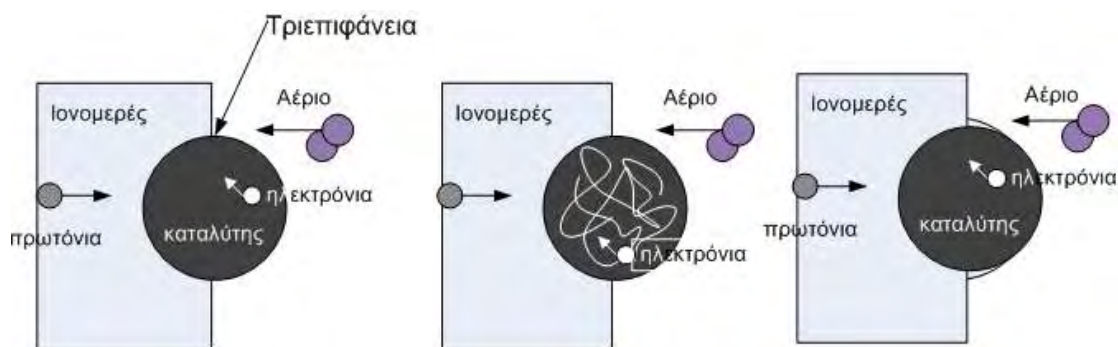
όπου (ϕ , T , P , και ϕ_{amb} , T_{amb} , P_{amb} είναι η σχετική υγρασία, θερμοκρασία και πίεση στην είσοδο της κυψελίδας και του περιβάλλοντος αντίστοιχα. Ωστόσο, ακόμα και με τη μέθοδο αυτή είναι δυνατόν να μην επιτυγχάνεται το επιθυμητό επίπεδο ενυδάτωσης του αερίου.

2.6 Ηλεκτροκαταλυτικό στρώμα

Το ηλεκτρόδιο είναι στην ουσία ένα λεπτό στρώμα καταλύτη το οποίο βρίσκεται ανάμεσα στην πολυμερική μεμβράνη και ενός πορώδους, ηλεκτρικά αγώγιμου, υποστρώματος. Είναι το σημείο όπου πραγματοποιούνται οι ηλεκτροχημικές αντιδράσεις της κυψελίδας καυσίμου, συγκεκριμένα στην επιφάνεια του καταλυτικού στρώματος. Επειδή οι ηλεκτροχημικές αντιδράσεις περιλαμβάνουν τρία είδη, τα αντιδρώντα, τα πρωτόνια και τα ηλεκτρόνια, αυτό είναι δυνατόν να πραγματοποιηθεί στο σημείο του καταλυτικού στρώματος όπου έχουν πρόσβαση όλα τα είδη. Τα ηλεκτρόνια κινούνται μόνο πάνω σε ηλεκτρικά

αγώγιμα υλικά, συμπεριλαμβανομένου του καταλύτη, ενώ είναι σημαντικό τα σωματίδια του καταλύτη να βρίσκονται σε ηλεκτρική επαφή με το υπόστρωμα. Τα πρωτόνια κινούνται μέσα από την πολυμερική μεμβράνη, οπότε τα σωματίδια του καταλύτη θα πρέπει να βρίσκονται σε άμεση επαφή με το πολυμερές. Τέλος, τα αντιδρώντα μπορούν να κινηθούν μόνο μέσα από πορώδη υλικά, επομένως το ηλεκτρόδιο θα πρέπει να έχει πορώδεις κατάλληλο για την πρόσβαση των αντιδρώντων στα ενεργά κέντρα του καταλύτη. Ταυτόχρονα, το παραγόμενο νερό θα πρέπει να απομακρύνεται αποτελεσματικά από το καταλυτικό στρώμα, διαφορετικά, καταλαμβάνει τα ενεργά κέντρα του καταλύτη, προκαλώντας πλημμύριση του ηλεκτροδίου και εμποδίζεται έτσι η πρόσβαση των αντιδρώντων σε αυτά.

Όπως φαίνεται στο Σχήμα 2.10, οι αντιδράσεις λαμβάνουν χώρα στην τριεπιφάνεια του ιονομερούς, των σωματιδίων του καταλύτη και των κενών του πορώδους. Η έκταση της τριεπιφάνειας είναι απείρως μικρή σε διαστάσεις, γεγονός που θεωρητικά θα οδηγούσε σε πάρα πολύ μεγάλες πυκνότητες ρεύματος. Στην πραγματικότητα όμως, η ζώνη όπου πραγματοποιούνται οι αντιδράσεις είναι αρκετά μεγαλύτερη από την τριεπιφάνεια, εξαιτίας της μερικής εισχώρησης των αερίων μέσα στο πολυμερές. Η ζώνη αυτή μεγαλώνει περαιτέρω καθώς συχνά το καταλυτικό στρώμα εμποτίζεται με ποσότητα ιονομερούς (Σχήμα 2.10β), ή, ορισμένες φορές, καλύπτεται σχεδόν πλήρως από ιονομερές (Σχήμα 2.10γ). Είναι προφανές πως η αναλογία της καλυμμένης από ιονομερές προς την ελεύθερη επιφάνεια των σωματιδίων του καταλύτη και προς την επιφάνεια των σωματιδίων που έρχεται σε επαφή με άλλα σωματίδια ή τον ηλεκτρικά αγώγιμο φορέα χρειάζεται να βελτιστοποιηθεί για την επίτευξη μεγαλύτερων πυκνοτήτων ρεύματος.



Σχήμα 2.10: Γραφική απεικόνιση των κέντρων όπου πραγματοποιείται η αντίδραση

Η μεγιστοποίηση της ζώνης όπου πραγματοποιούνται οι αντιδράσεις είναι δυνατή με την αύξηση της καταλυτικής επιφάνειας, Αυτό είναι δυνατό με χρήση καταλυτικών σωματιδίων μικρού μεγέθους, της τάξης των 4nm ή λιγότερο, τα οποία διασκορπίζονται πάνω στο υπόστρωμα του καταλύτη (συνήθως σκόνη άνθρακα) παρέχοντας μεγάλη καταλυτική επιφάνεια. Για την ελαχιστοποίηση των απωλειών δυναμικού λόγω χαμηλού ρυθμού μεταφοράς πρωτονίων ή δυσκολίας εισχώρησης των αντιδρώντων αερίων στο ηλεκτροκαταλυτικό στρώμα, το στρώμα αυτό θα πρέπει να είναι ιδιαίτερα λεπτό, διατηρώντας όμως ταυτόχρονα υψηλές τιμές ενεργούς επιφάνειας. Αυτό επιτυγχάνεται με χρήση υψηλών τιμών φορτίου καταλύτη (μαζική αναλογία καταλύτη προς φορέα), διατηρώντας ταυτόχρονα μικρό μέγεθος και μεγάλη διασπορά σωματιδίων. Τούτο δεν είναι εφικτό για τιμές φορτίου μεγαλύτερες από 40% κ.β.

Ωστόσο, από τις διάφορες μελέτες που έχουν παρουσιαστεί στη βιβλιογραφία [55], το συμπέρασμα που έχει εξαχθεί είναι ότι η βελτίωση της απόδοσης των κυψελίδων καυσίμου πολυμερικής μεμβράνης δεν έγκειται στην αύξηση του καταλυτικού φορτίου, παρά στην καλύτερη αξιοποίηση των ενεργών κέντρων του καταλύτη στο καταλυτικό στρώμα.

Όπως αναφέρθηκε, το καταλυτικό στρώμα εμποτίζεται με μια ποσότητα ιονομερούς για την βελτιστοποίηση της διεπιφανειακής επαφής με την πολυμερική μεμβράνη. Ωστόσο, πρόσφατες μελέτες [56] έδειξαν ότι η ποσότητα του ιονομερούς επηρεάζει τη διάχυση των αντιδρώντων προς τα ενεργά καταλυτικά κέντρα, άρα και την τελική απόδοση της κυψελίδας, τροποποιώντας την παρουσία νερού στο καταλυτικό στρώμα. Αυτό συμβαίνει διότι το ιονομερές που χρησιμοποιείται συνήθως είναι πολυτετραφθοροαιθυλένιο (PTFE) που χαρακτηρίζεται από την

υδροφοβικότητά του. Μεγαλύτερη ποσότητα PTFE σημαίνει ότι το νερό που παράγεται στην κάθοδο απομακρύνεται αποτελεσματικότερα, μειώνοντας όμως τα διαθέσιμα ενεργά κέντρα για την ηλεκτροχημική αντίδραση. Αντίθετα, μικρότερη ποσότητα PTFE, σημαίνει αφενός μεγαλύτερη διαθεσιμότητα των καταλυτικών κέντρων για την ηλεκτροχημική αντίδραση, αφετέρου οδηγεί σε δυσκολία απομάκρυνσης του νερού από το καταλυτικό στρώμα. Το νερό που παραμένει εκεί, τελικά καλύπτει τα ενεργά καταλυτικά κέντρα και τους πόρους του καταλυτικού στρώματος, αποτρέποντας έτσι την διάχυση του αντιδρώντος προς τα σωματίδια του καταλύτη, ενώ ταυτόχρονα μειώνεται και η διαθεσιμότητα των ενεργών κέντρων.

2.7 Στρώμα Διάχυσης - Gas Diffusion Layer

Το στρώμα μεταξύ του καταλυτικού στρώματος και των καναλιών ροής ονομάζεται στρώμα διάχυσης, υπόστρωμα ηλεκτροδίου ή μέσο διάχυσης. Έχει επίσης το ρόλο του συλλέκτη των ηλεκτρονίων που απελευθερώνονται στις ηλεκτροχημικές αντιδράσεις. Παρότι δεν συμμετέχει άμεσα σε αυτές, ο ρόλος του στρώματος διάχυσης είναι ιδιαίτερα σημαντικός και πολυδιάστατος:

- Παρέχει έναν οδηγό για την κίνηση των αντιδρώντων αερίων από τα κανάλια ροής προς το καταλυτικό στρώμα, κατανέμοντάς τα σε όλη την ενεργό καταλυτική επιφάνεια και όχι μόνο στα κέντρα που βρίσκονται κοντά στα κανάλια ροής.
- Παρέχει έναν οδηγό για την απομάκρυνση του παραγόμενου νερού από το καταλυτικό στρώμα προς τα κανάλια ροής.
- Συνδέει ηλεκτρικά το καταλυτικό στρώμα με τους διπολικούς δίσκους και κατ'επέκταση με το εξωτερικό ηλεκτρικό κύκλωμα.
- Εξυπηρετεί ως μέσο απαγωγής της θερμότητας που εκλύεται από τις ηλεκτροχημικές αντιδράσεις προς το περιβάλλον
- Παρέχει μηχανική σταθερότητα και στιβαρότητα στη διάταξη μεμβράνης-ηλεκτροδίων αποτρέποντας την χαλάρωση και καμπύλωση του MEA μέσα στα κανάλια ροής.

Οι ιδιότητες που πρέπει να διαθέτει το στρώμα διάχυσης καθορίζονται από τις παραπάνω λειτουργίες που πρέπει να εκτελεί:

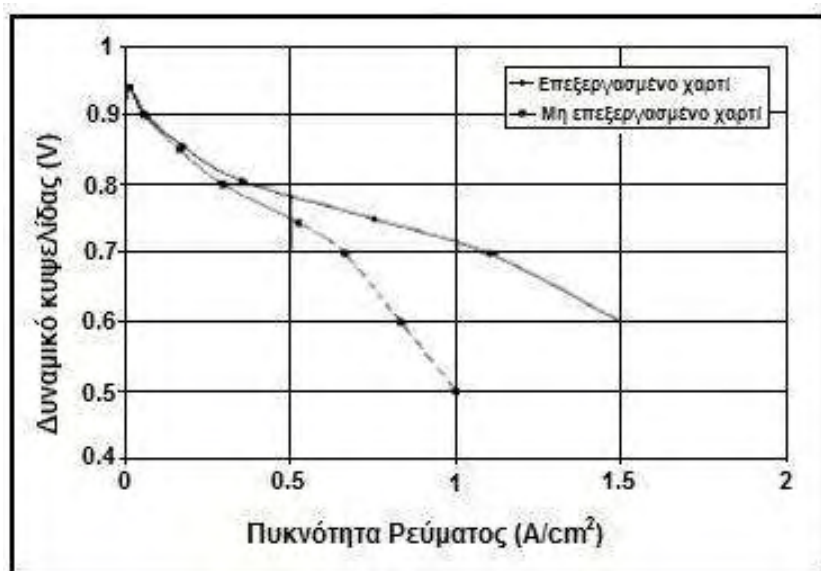
- Πρέπει να είναι επαρκώς πορώδεις ώστε να επιτρέπεται η ροή των αντιδρώντων και του προϊόντος νερού, οι οποίες ροές σημειώνεται ότι είναι προς αντίθετες κατευθύνσεις.
- Πρέπει να είναι ηλεκτρικά και θερμικά αγωγίμο, με έμφαση να δίνεται τόσο στις διεπιφανειακές αντιστάσεις όσο και τις αντιστάσεις επαφής οι οποίες είναι πιο σημαντικές από την αγωγιμότητα στον κύριο όγκο του.
- Πρέπει να είναι επαρκώς στιβαρό για τη στήριξη του εύκαμπτου και εύθραυστου ΜΕΑ. Ταυτόχρονα όμως πρέπει να χαρακτηρίζεται από έναν βαθμό ελαστικότητας για τη διατήρηση καλών ηλεκτρικών επαφών.

Αυτές οι έως ένα βαθμό αντικρουόμενες απαιτήσεις πληρούνται πληρέστερα από υλικά που βασίζονται σε ίνες άνθρακα, όπως είναι το χαρτί ή το ύφασμα από ίνες άνθρακα. Τα υλικά αυτά χαρακτηρίζονται από πάχος που κυμαίνεται από 0,01 έως 0,05 cm, πυκνότητα που κυμαίνεται από 0,2 έως 0,75 g/cm² και πορώδες με τιμές από 70-80% [57]. Το στρώμα διάχυσης γενικά παρασκευάζεται έτσι ώστε να είναι υδρόφοβο, για να αποφεύγεται η πλημμύριση της κύριας μάζας του από νερό. Συνήθως, τόσο για την κάθοδο, όσο και για την άνοδο, γίνεται επεξεργασία του στρώματος διάχυσης με PTFE, σε διάφορες αναλογίες, όπως αναφέρθηκε και νωρίτερα για την περίπτωση του καταλυτικού στρώματος.

Στο Σχήμα 2.11 παρουσιάζεται η συμπεριφορά μιας κυψελίδας καυσίμου χρησιμοποιώντας στρώμα διάχυσης στην κάθοδο που έχει ή δεν έχει υποστεί επεξεργασία με PTFE. Στην δεύτερη περίπτωση, όπως φαίνεται στο Σχήμα, η μειωμένη απόδοση οφείλεται στην πλημμύριση του ηλεκτροδίου, ιδιαίτερα σε υψηλές τιμές πυκνότητας ρεύματος, καθώς, απουσία υδρόφοβης φάσης, η μεγάλη ποσότητα νερού που παράγεται στην κάθοδο σε αυτές τις συνθήκες δεν απομακρύνεται αποτελεσματικά από το ηλεκτρόδιο και περιορίζει την αναγωγή του οξυγόνου, μειώνοντας την απόδοση της κυψελίδας.

Για την αποτελεσματικότερη μεταφορά του νερού προς και από το στρώμα διάχυσης, αλλά και για την εξασφάλιση καλύτερων ηλεκτρικών επαφών, στην διεπιφάνεια με το καταλυτικό στρώμα προστίθεται ορισμένες φορές ένα επιπλέον μικροπορώδες στρώμα. Το στρώμα αυτό αποτελείται από άνθρακα ή σωματίδια γραφίτη αναμεμιγμένα με PTFE. Οι πόροι που σχηματίζονται σε αυτό το στρώμα

έχουν μέγεθος μεταξύ 0.1 και 0.5 μm , δηλαδή δύο τάξεις μεγέθους μικρότεροι από τους πόρους φύλλων από ίνες άνθρακα (20-50 μm). Το μικρό μέγεθος των πόρων βοηθά στη βελτίωση της ηλεκτρικής επαφής με το καταλυτικό στρώμα. Ωστόσο, ο κύριος ρόλος αυτού του μικροπορώδους στρώματος είναι η διάσπαση των σχηματιζόμενων στο καταλυτικό στρώμα της καθόδου σταγονιδίων νερού κατά την κίνησή τους προς το στρώμα διάχυσης, αποτρέποντας έτσι τον σχηματισμό μεγάλων σταγονιδίων που οδηγούν στην πλημμύριση του κυρίως όγκου του στρώματος διάχυσης, αποφράσσοντας έτσι τους πόρους.



Σχήμα 2.11: Απόδοση κυψελίδας καυσίμου με επεξεργασμένο και μη επεξεργασμένο χαρτί με ίνες άνθρακα. 50 cm^2 , H_2/Air , 80 $^\circ\text{C}$, 270kPa, 2.0/2.0 στοιχειομετρία, 100%/50% άνοδος/κάθοδος σχετική υγρασία. [57]

2.8 Ροή αντιδρώντων και σχηματισμών σταγονιδίων στα κανάλια ροής

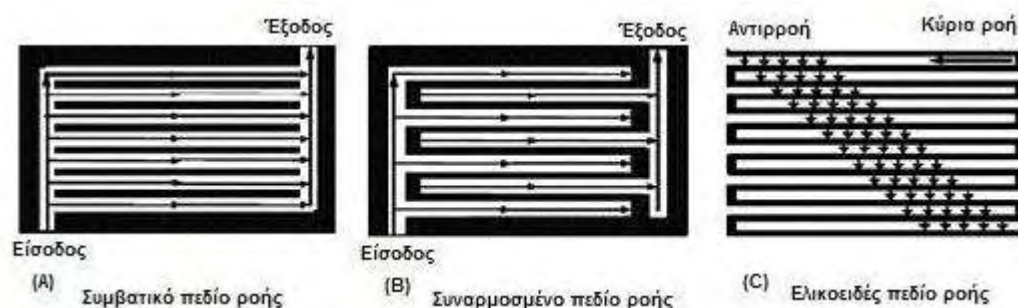
Το προϊόν της ηλεκτροχημικής αντίδρασης στην κάθοδο, όπως έχει ήδη αναφερθεί, είναι το νερό. Αναφέρθηκε επίσης η σημασία της εύκολης απομάκρυνσης του παραγόμενου νερού από το καταλυτικό στρώμα και μέσα από το στρώμα διάχυσης προς τα κανάλια ροής, κάτι όμως που όπως παρουσιάστηκε επίσης, δεν είναι ιδιαίτερα εύκολο. Ακόμα όμως και όταν το νερό φτάσει στα κανάλια ροής, η αποτελεσματική απομάκρυνσή του προς την έξοδο της κυψελίδας αποτελεί ένα σημείο που προβληματίζει ιδιαίτερα.

Οι απαιτήσεις για τα υλικά από τα οποία κατασκευάζονται οι πλάκες όπου είναι διαμορφωμένα τα κανάλια ροής συνοψίζονται στα ακόλουθα:

- Υψηλή ηλεκτρική ($>10 \text{ Scm}^{-1}$) και θερμική ($> 100 \text{ Wm}^{-1}\text{K}^{-1}$) αγωγιμότητα
- Χαμηλή διαπερατότητα σε αέρια ($< 10^{-7} \text{ mBar Ls}^{-1}\text{cm}^{-2}$)
- Υψηλή αντοχή σε διάβρωση λόγω του όξινου περιβάλλοντος
- Καλή μηχανική αντοχή (αντοχή σε κάμψη $> 25 \text{ MPa}$)
- Χαμηλό κόστος

Η μορφή των καναλιών ροής ποικίλει σημαντικά. Πολλοί διαφορετικοί σχεδιασμοί έχουν προταθεί, χωρίς ωστόσο να έχει διευκρινισθεί ποιά είναι η βέλτιστη. Ο σχεδιασμός όμως των καναλιών ροής, ειδικά για την περίπτωση της καθόδου, επηρεάζει σημαντικά και την αποτελεσματική απομάκρυνση του νερού. Ο πλέον συνηθισμένος σχεδιασμός των καναλιών είναι η παράλληλη τοποθέτηση των καναλιών. Αν και ιδιαίτερα συνηθισμένος και αρκετά απλός για την κατασκευή των καναλιών [58], και παρότι χαρακτηρίζεται από καλή αξιοπιστία σε μεταβατική λειτουργία της κυψελίδας [59], η εμφάνιση πλημμύρισης των καναλιών είναι ιδιαίτερα πιθανή [60]. Αυτή μπορεί να αντιμετωπιστεί με αύξηση της παροχής του αέρα στην κάθοδο (στοιχειομετρία αέρα >3), όμως εμφανίζονται άλλα προβλήματα που επιδρούν αρνητικά στην απόδοση της κυψελίδας. [58,61]. Για το συγκεκριμένο σχεδιασμό καναλιών, έχει προταθεί η υποβοήθηση της απομάκρυνσης του νερού με χρήση μικροαντλιών ηλεκτροόσμωσης με ιδιαίτερα ικανοποιητικά αποτελέσματα [62].

Άλλες γεωμετρίες που έχουν προταθεί συμπεριλαμβάνουν τη χρήση ελικοειδών καναλιών ροής ή συναρμωσμένων (interdigitated) καναλιών. Η τελευταία συνίσταται στη χρήση καναλιών ροής που οδηγούν σε αδιέξοδο [63].



Σχήμα 2. 12: Σχεδιασμός πεδίων ροής:
(A) Συμβατικό, (B) Συναρμωσμένο, (C) Ελικοειδές

Με τον τρόπο αυτό, τα αντιδρώντα αέρια αναγκάζονται να ρεύσουν μέσα από το στρώμα διάχυσης προς το καταλυτικό στρώμα, εξασφαλίζοντας έτσι την απρόσκοπτη παροχή των αντιδρώντων πάνω στο καταλυτικό στρώμα. Επίσης, ο μηχανισμός μεταφοράς τόσο των αντιδρώντων, όσο και των προϊόντων, όπως το νερό, κυριαρχείται πλέον όχι από διάχυση αλλά από εξαναγκασμένη συναγωγή, αυξάνεται δηλαδή σημαντικά ο ρυθμός παροχής των αντιδρώντων και απομάκρυνσης των προϊόντων. Επιπλέον, ιδιαίτερα σημαντικό είναι ότι το παραγόμενο νερό αναγκάζεται, βίαια σχεδόν, να απομακρυνθεί από το ηλεκτρόδιο μειώνοντας την πιθανότητα πλημμύρισης του ηλεκτροδίου και βελτιώνοντας την λειτουργία της κυψελίδας. Ωστόσο, ο εξαναγκασμός της ροής των αντιδρώντων μέσα από το στρώμα διάχυσης απαιτεί υψηλές σχετικά πιέσεις, οδηγώντας έτσι σε παρασιτικές απώλειες ισχύος, ενώ ο υψηλός ρυθμός μεταφοράς μάζας στο GDL μπορεί να οδηγήσει σε ξήρανση της μεμβράνης, εάν χρησιμοποιηθεί ξηρό ή χαμηλής σχετικής υγρασίας αέριο.

Άλλος ένας παράγοντας που επηρεάζει τη σωστή μεταφορά του νερού μέσα από τα κανάλια ροής είναι η γεωμετρία της διατομής των καναλιών ροής. Στην μελέτη των Owejan et al., μελετήθηκε η χρήση καναλιών ορθογωνικής και τριγωνικής διατομής και βρέθηκε ότι στην δεύτερη περίπτωση επιτυγχάνεται πιο ομοιόμορφη απομάκρυνση του νερού, καθώς αποφεύγεται ο σχηματισμός μεγάλων σταγονιδίων. Στην ίδια εργασία μελετήθηκε και η επικάλυψη του υλικού των καναλιών ροής με PTFE. Η υδρόφοβη φύση της επικάλυψης οδήγησε σε μείωση του μεγέθους των σταγονιδίων, επιτυγχάνοντας έτσι αποτελεσματικότερη μεταφορά του νερού κατά μήκος των καναλιών ροής [64]. Στην ίδια λογική στηρίζεται και η κατασκευή καναλιών ροής από Teflon, ή άλλο υδρόφοβο υλικό, έτσι ώστε να διευκολυνθεί η κίνηση του νερού κατά μήκος των καναλιών. Προβλήματα χημικής και μηχανικής σταθερότητας των καναλιών από αυτά τα υλικά φαίνεται ωστόσο να περιορίζουν την ευρύτερη χρήση τους.

2.9 Διαπερατότητα μέσα από την πολυμερική μεμβράνη

Όπως αναφέρθηκε και σε προηγούμενο κεφάλαιο, λόγω διαφοράς της συγκέντρωσης του νερού μεταξύ καθόδου, όπου παράγεται το νερό, και της ανόδου, υπάρχει διάχυση του νερού από την κάθοδο προς την άνοδο και το φαινόμενο ονομάζεται *αντίστροφη διάχυση* (back diffusion). Είναι όμως δυνατόν, το νερό που τροφοδοτείται στην άνοδο, να κινηθεί προς την κάθοδο, σε αντίθετη κατεύθυνση από αυτή της αντίστροφής διάχυσης. Το φαινόμενο αυτό είναι ιδιαίτερα έντονο στις κυψελίδες καυσίμου άμεσης τροφοδοσίας αλκοόλης (Direct Alcohol Fuel Cells), όπου στην άνοδο γίνεται τροφοδοσία υδατικών διαλυμάτων της αλκοόλης, καθώς απαιτείται νερό για την ηλεκτροοξείδωση της αλκοόλης στην άνοδο. Ωστόσο, σε αυτή την περίπτωση, επειδή η ποσότητα του νερού είναι μεγαλύτερη στην άνοδο, η κλίση της συγκέντρωσης οδηγεί σε κίνηση του νερού από την άνοδο προς την κάθοδο, ανταγωνιστικά δηλαδή ως προς την αντίστροφη διάχυση.

Με το ίδιο τρόπο όμως, συμπεριφέρεται και η αλκοόλη. Λόγω διαφοράς συγκέντρωσης, κινείται καύσιμο από την άνοδο προς την κάθοδο, μέσα από την πολυμερική μεμβράνη, προκαλώντας μια σειρά από άλλα προβλήματα που επηρεάζουν την απόδοση της κυψελίδας, όπως είναι η ανάπτυξη μικτού δυναμικού, η οξείδωση του καυσίμου στον καθοδικό καταλύτη κ.ά. [65]. Επιπλέον, τόσο η ίδια η αιθανόλη όσο και τα ενδιάμεσα προϊόντα που παράγονται από την ηλεκτροοξείδωσή της μπορούν να προσροφηθούν πάνω στο καταλυτικό επίπεδο της καθόδου, εμποδίζοντας με αυτόν τον τρόπο την προσρόφηση των μορίων του οξυγόνου και μειώνοντας κατά συνέπεια το ρυθμό αναγωγής του οξυγόνου.

Το φαινόμενο αυτό, γνωστό ως *crossover* του καυσίμου, το οποίο συμβαίνει ταυτόχρονα με την κίνηση του νερού μέσα από την μεμβράνη, φαίνεται πως έχει επίδραση στην κίνηση του νερού.

Η μελέτη του φαινομένου έχει μελετηθεί εκτενώς για την περίπτωση της μεθανόλης. Επειδή όμως, η περίπτωση της αιθανόλης έχει συγκεντρώσει ιδιαίτερο ενδιαφέρον, εξαιτίας των πλεονεκτημάτων που χαρακτηρίζουν την αιθανόλη ως

καύσιμο [66,67], πολλές εργασίες έχουν ασχοληθεί με τις κυψελίδες καυσίμου άμεσης τροφοδοσίας αιθανόλης και την απόδοση της λειτουργίας τους [67].

Καθώς το καύσιμο και το νερό κινούνται μέσα από την πολυμερική μεμβράνη, η αποτελεσματική διαχείριση του νερού περιπλέκεται ακόμα περισσότερο. Στην περίπτωση που η μεμβράνη δεν είναι επαρκώς ενυδατωμένη ο ηλεκτρολύτης θα χάσει την ιοντική αγωγιμότητα του που είναι ισχυρή εξάρτηση του περιεχόμενου νερού της μεμβράνης με μία σχεδόν γραμμική σχέση. Από την άλλη, όταν υπάρχει πλεόνασμα νερού στη μεμβράνη υπάρχει ο κίνδυνος πλημμύρισης του ηλεκτροδίου με άμεση συνέπεια τη μείωση της απόδοσης της κυψελίδας [6, 50].

Η μεταφορά του νερού σχετίζεται επιπλέον με το ρεύμα αλλά και με τα χαρακτηριστικά της μεμβράνης και των ηλεκτροδίων. Οι δύο βασικοί λόγοι που μπορεί να προκαλέσουν την κίνηση των μορίων του νερού μέσα από τη μεμβράνη είναι η ηλεκτροοσμωτική πίεση που οφείλεται στη διαφορά ηλεκτρικού δυναμικού ανάμεσα στα ηλεκτροδία και η αντίστροφη διάχυση που είναι αποτέλεσμα της διαφορετικής συγκέντρωσης του νερού και της διαφοράς πίεσης που υπάρχει μεταξύ της ανόδου και της καθόδου στην κυψελίδα [5, 6, 21, 50].

Παρόλα αυτά η διαπερατότητα του νερού διαμέσω της μεμβράνης επηρεάζει και άλλες ιδιότητές της. Οι Affoune et al. [68] αναφέρουν ότι η αγωγιμότητα της μεμβράνης παρουσία υδατικών διαλυμάτων διαφόρων αλκοολών μειώνεται καθώς η συγκέντρωση της αλκοόλης αυξάνεται. Επιπλέον, σε υψηλές συγκεντρώσεις αλκοόλης μεταβάλλεται η δομή της μεμβράνης επηρεάζοντας την προσρόφηση των διαφόρων ειδών πάνω στην επιφάνεια της μεμβράνης. Κατά συνέπεια είναι σημαντικός ο προσδιορισμός της βέλτιστης σύστασης του μίγματος στην οποία η διαπερατότητα του καυσίμου στην κάθοδο είναι ελάχιστη ενώ η πρωτονιακή αγωγιμότητα παραμένει σε αποδεκτά επίπεδα.

Στις πειραματικές μετρήσεις που θα παρουσιαστούν στη συνέχεια μελετάται η διαπερατότητα καθαρού νερού και υδατικών διαλυμάτων αιθανόλης διαμέσου μιας μεμβράνης Nafion 115 και εξετάζεται η επίδραση στο ρυθμό διαπερατότητας του νερού των βασικών παραμέτρων λειτουργίας, όπως είναι η ροή του ηλίου στην κάθοδο, η θερμοκρασία λειτουργίας της κυψελίδας και η συγκέντρωση του υδατικού διαλύματος τροφοδοσίας [69].

Μέρος Β.

– Πειραματική Διάταξη

– Πειραματικά Αποτελέσματα

– Συμπεράσματα

Κεφάλαιο 3^ο

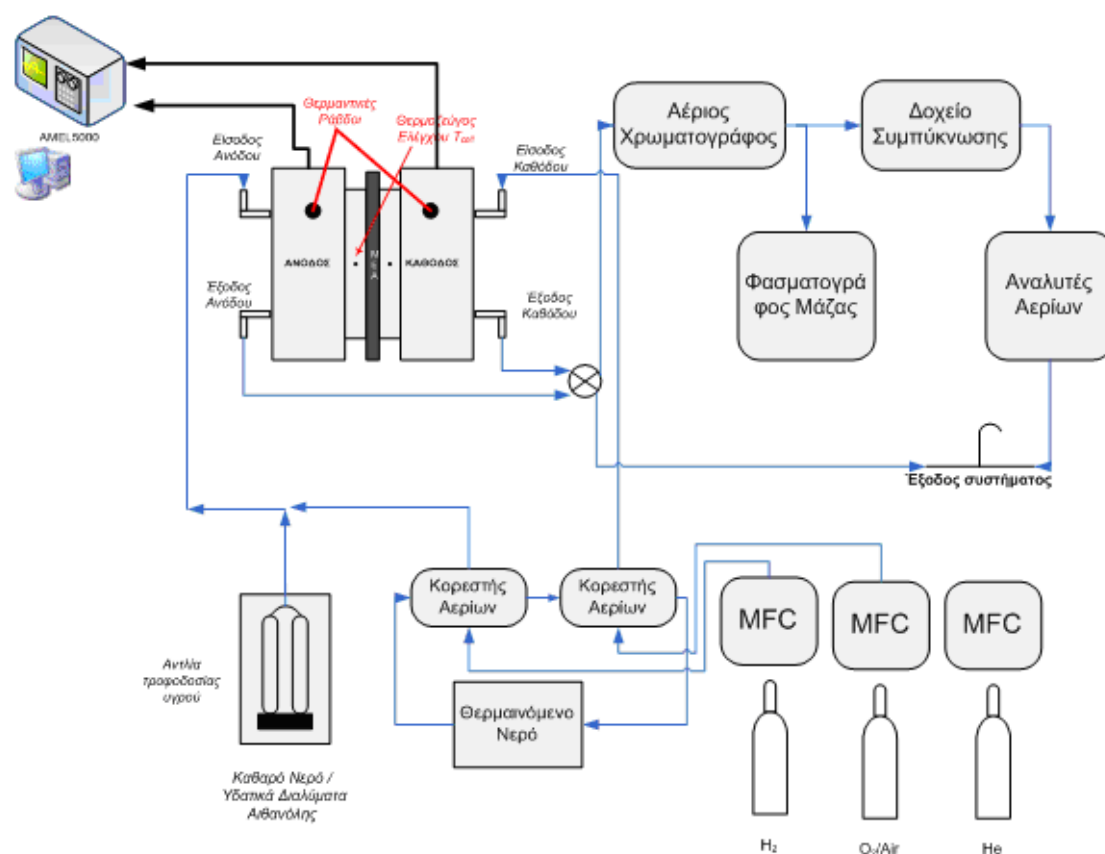
Πειραματική Διάταξη

3.1 Εισαγωγή

Η πειραματική διάταξη που χρησιμοποιήθηκε αποτελείται από πέντε (5) κύρια συστήματα. Αυτά είναι τα εξής:

- Κυψελίδα Καυσίμου
- Σύστημα τροφοδοσίας των αντιδρώντων
- Σύστημα ελέγχου θερμοκρασίας
- Σύστημα ηλεκτροχημικών μετρήσεων
- Σύστημα Ανάλυσης

Στο διάγραμμα ροής του Σχήματος 3.1, παρουσιάζεται το σύνολο της πειραματικής διάταξης.



Σχήμα 3.1: Διάγραμμα ροής της πειραματικής διάταξης

Περισσότερες λεπτομέρειες για τα επιμέρους συστήματα της διάταξης αναλύονται στη συνέχεια.

3.2 Κυψέλη Καυσίμου

Οι πειραματικές μετρήσεις πραγματοποιήθηκαν με την τοποθέτηση της διάταξης μεμβράνης – ηλεκτροδίων σε μια πειραματική κυψελίδα καυσίμου πολυμερικής μεμβράνης, όπως αυτή του Σχήματος 3.2.



Σχήμα 3. 2: Κυψελίδα Καυσίμου Πολυμερικής Μεμβράνης

Εξωτερικά η κυψελίδα αποτελείται από δύο πλάκες ανοξείδωτου χάλυβα, κατάλληλα διαμορφωμένου εσωτερικά ώστε να έχει αντοχή σε χημική προσβολή στις όξινες συνθήκες λειτουργίας της κυψελίδας. Επίσης, εσωτερικά είναι διαμορφωμένα τα κανάλια ροής της τροφοδοσίας των αντιδρώντων και απομάκρυνσης των προϊόντων, σε άνοδο και κάθοδο. Η γεωμετρία των καναλιών ροής είναι της μορφής *dotted* και το βάθος και πλάτος των καναλιών ροής είναι ίσο με 1mm. Η συνολική επιφάνεια που καλύπτουν τα κανάλια ροής έχει διαστάσεις 2.1 x 2.1 cm.

Σε όλες τις πειραματικές μετρήσεις, χρησιμοποιήθηκαν διατάξεις μεμβράνης-ηλεκτροδίων με ηλεκτρολύτη Nafion115[®]. Ο ανοδικός καταλύτης που χρησιμοποιήθηκε ήταν διμεταλλικός καταλύτης λευκοχρύσου-ρουθηνίου υποστηριζόμενος σε άνθρακα Vulcan XC-72 (PtRu/C) σε αναλογία 40% κ.β. και με συνολικό φορτίο μετάλλου ίσο με 2mg/cm². Ο καθοδικός καταλύτης ήταν λευκόχρυσος υποστηριζόμενος σε άνθρακα (Pt/C) σε αναλογία 60% κ.β. και συνολικό φορτίο μετάλλου ίσο με 1 mg/cm².

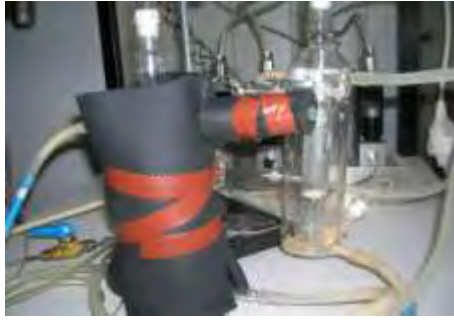
3.3 Σύστημα τροφοδοσίας αντιδρώντων

Για το σύνολο των μετρήσεων που χρησιμοποιήθηκαν ήταν απαραίτητη η τροφοδοσία αέριων και υγρών αντιδρώντων στην κυψελίδα καυσίμου.

Για την περίπτωση της τροφοδοσίας των υγρών, χρησιμοποιήθηκε η αντλία *KD Scientific dual-syringe pump series 200*, η οποία έχει την δυνατότητα συνεχούς

παροχής με ακρίβεια ακόμα και σε ιδιαίτερα μικρές παροχές υγρού ($\sim 1\mu\text{l/h}$). Το υγρό μετά την αντλία διέρχεται από σωλήνα ανοξειδωτου χάλυβα διατομής 1/8" για μήκος 2 περίπου μέτρων, έως ότου καταλήξει στην είσοδο της ανόδου της κυψελίδας. Το τμήμα του σωλήνα αυτό, θερμαίνεται μέσω θερμαντικού μανδύα που είναι τυλιγμένος γύρω από τον σωλήνα, έτσι ώστε το υγρό της τροφοδοσίας να εισέρχεται στην κυψελίδα στην επιθυμητή κατά περίπτωση θερμοκρασία.

Η τροφοδοσία των αερίων γίνεται με τη βοήθεια ροομέτρων μάζας. Συγκεκριμένα, 4 ψηφιακά ροόμετρα μάζας (*Brooks 5850S Smart Mass Flow Controllers*) της εταιρίας Brooks instruments βρίσκονται συνδεδεμένα με ισάριθμες φιάλες αερίων N_2 , H_2 , O_2 , και He, υψηλής καθαρότητας. Τα ροόμετρα είναι βαθμονομημένα κατάλληλα για παροχή αερίων έως 500cc/min το κάθε ένα, με ακρίβεια $\pm 1\%$ επί της ροής. Μέσω των ροομέτρων επιλέγεται η επιθυμητή κάθε φορά ογκομετρική παροχή των αερίων. Στην περίπτωση που η τροφοδοσία των αερίων γίνεται ξηρή, δηλαδή χωρίς να απαιτείται να έχουν κάποια τιμή σχετικής υγρασίας, η έξοδος των ροομέτρων συνδέεται απευθείας με την κυψελίδα: H_2 παρέχεται προς την άνοδο και προς την κάθοδο τροφοδοτείται O_2 , ή He στην περίπτωση των μετρήσεων διαπερατότητας. Εάν απαιτείται τα αέρια να έχουν κάποια τιμή σχετικής υγρασίας, τα αέρια τροφοδοτούνται σε δύο κορεστές αερίων, μέσα στους οποίους υπάρχει ποσότητα απιονισμένου νερού. Εξωτερικά οι κορεστές έχουν τη δυνατότητα να θερμαίνονται από ζεστό νερό, ώστε να επιτυγχάνεται η επιθυμητή θερμοκρασία κορεσμού. Η κυκλοφορία του νερού στον εξωτερικό μανδύα των κορεστών και η θέρμανσή του στην επιθυμητή θερμοκρασία γίνεται με τη βοήθεια ενός συστήματος κυκλοφορητή και ηλεκτρικής αντίστασης. Γνωρίζοντας τη θερμοκρασία στην οποία θέλουμε τα αέρια να έχουν ένα επίπεδο σχετικής υγρασίας και γνωρίζοντας από πίνακες κορεσμού του νερού την μερική πίεση των ατμών του, ρυθμίζεται κατάλληλα η θερμοκρασία του κορεσμού των αερίων σε υδρατμούς ώστε να επιτευχθεί το επιθυμητό επίπεδο σχετικής υγρασίας. Η έξοδος των κορεστών συνδέεται με το θερμαινόμενο τμήμα σωλήνα που οδηγεί στην άνοδο της κυψελίδας. Με τον ίδιο θερμαντικό μανδύα είναι τυλιγμένος και δεύτερος σωλήνας ανοξειδωτου χάλυβα που οδηγεί στην είσοδο της καθόδου της κυψελίδας. Μέσω του σωλήνα αυτού γίνεται η τροφοδοσία του οξυγόνου.



Σχήμα 3. 3: Σύστημα κορεστών αερίων. Η μόνωσή τους είναι απαραίτητη, τόσο για την μείωση απωλειών θερμότητας, όσο και για την αποφυγή σχηματισμού σταγόνας στην έξοδο προς την κυψελίδα

3.4 Σύστημα ελέγχου θερμοκρασίας

Όπως αναφέρθηκε, είναι κρίσιμο να είναι γνωστή η θερμοκρασία σε διάφορα σημεία του συστήματος. Για το σκοπό αυτό χρησιμοποιούνται θερμορυθμιστές Juno dTRON 04.1 (Σχήμα 3.4), μέσω των οποίων και με τη βοήθεια θερμοζεύγων σε διάφορα σημεία του συστήματος, ελέγχονται κάθε στιγμή οι κρίσιμες θερμοκρασίες. Επίσης, με κατάλληλη σύνδεση, μέσω των θερμορυθμιστών γίνεται και ο έλεγχος της θέρμανσης στα διάφορα σημεία του συστήματος, ώστε η θερμοκρασία να διατηρείται πάντα σταθερή και ίση με την επιθυμητή κάθε φορά τιμή. Τα κρίσιμα σημεία που ελέγχονται είναι τα εξής:



Σχήμα 3.4: Θερμορυθμιστές.

- *Κυψελίδα καυσίμου.* Επειδή η θερμοκρασία της κυψελίδας πρέπει να παραμένει σταθερή κατά τη διάρκεια των πειραματικών μετρήσεων, θερμοζεύγος που είναι τοποθετημένο στην πλευρά της ανόδου, κοντά στο καταλυτικό στρώμα, ελέγχει κάθε στιγμή τη θερμοκρασία της κυψελίδας. Ανάλογα με τον αν η θερμοκρασία της κυψελίδας είναι μεγαλύτερη ή μικρότερη από την επιθυμητή, μέσω

των θερμορυθμιστών ανοίγει ή κλείνει αντίστοιχα κύκλωμα που παρέχει ρεύμα σε δύο θερμοαντικές ράβδους (Σχήμα 3.5) οι οποίες βρίσκονται τοποθετημένες μέσα στις δύο μεταλλικές πλάκες της κυψελίδας.

- *Είσοδος αντιδρώντων στην κυψελίδα.* Για την καλύτερη λειτουργία της κυψελίδας είναι καλό τα αντιδρώντα να εισέρχονται στην κυψελίδα σε θερμοκρασία ίση με τη θερμοκρασία λειτουργίας της κυψελίδας. Για το λόγο αυτό, ακριβώς πριν την είσοδο της κυψελίδας, βρίσκεται τοποθετημένο θερμοζεύγος μέσα στη ροή των αντιδρώντων για να ελέγχεται κάθε στιγμή η θερμοκρασία τους. Το θερμοζεύγος συνδέεται με θερμορυθμιστή ο οποίος ρυθμίζει κατάλληλα την παροχή θερμότητας από τον θερμοαντικό μανδύα προς το σύστημα προθέρμανσης των αντιδρώντων ώστε να επιτευχθεί η επιθυμητή θερμοκρασία.

- *Θερμοκρασία κορεσμού.* Όπως αναφέρθηκε νωρίτερα, στην περίπτωση που απαιτείται ο κορεσμός των αερίων αντιδρώντων με υδρατμούς, είναι αναγκαίο να είναι γνωστή η θερμοκρασία όπου πραγματοποιείται ο κορεσμός ώστε να προσδιορίζεται το ποσοστό των υδρατμών που συμπαρασύρεται από τα αέρια, δηλαδή να προσδιορίζεται η σχετική υγρασία των αντιδρώντων στην κυψελίδα. Η θερμοκρασία όπου πραγματοποιείται ο κορεσμός ελέγχεται αφενός από το θερμορυθμιστή του συστήματος του κυκλοφορητή, αφετέρου εξακριβώνεται από θερμοζεύγος που τοποθετείται μέσα στο θάλαμο κορεσμού.

- *Έξοδος αντιδρώντων/προϊόντων από την κυψελίδα προς το σύστημα ανάλυσης.* Τόσο η έξοδος της ανόδου, όσο και η έξοδος της καθόδου οδηγούνται προς το σύστημα ανάλυσης. Λόγω της χρήσης αέριας χρωματογραφίας για την πραγματοποίηση της ποιοτικής και ποσοτικής ανάλυσης των ρευμάτων εξόδου της ανόδου και της καθόδου, είναι απαραίτητο να τα ρεύματα αυτά να θερμαίνονται σε θερμοκρασία αρκετά υψηλή, ώστε να διασφαλίζεται ότι όλη η ποσότητα των αντιδρώντων και των προϊόντων να βρίσκεται στην αέρια φάση. Η θέρμανση αυτή βοηθά, εξάλλου, και στην αποφυγή σχηματισμού σταγόνας στις σωληνώσεις η οποία θα παρεμποδίσει την ροή των προϊόντων και θα προκαλέσει αλλοίωση των πειραματικών μετρήσεων. Έτσι, οι σωληνώσεις προς το σύστημα ανάλυσης θερμαίνονται μέσω θερμοαντικών μανδυσών έτσι ώστε η θερμοκρασία τους να παραμένει υψηλότερη από την τιμή όπου μπορεί να σχηματιστεί σταγόνα της ένωσης με το υψηλότερο σημείο δρόσου. Η θερμοκρασία αυτή ελέγχεται πάλι, με τη χρήση θερμοζεύγους.



Σχήμα 3.5: Θερμαντικές ράβδοι

3.5 Σύστημα ηλεκτροχημικών μετρήσεων

Για την λήψη των χαρακτηριστικών καμπυλών λειτουργίας της κυψελίδας καυσίμου, δυναμικού – έντασης ρεύματος, απαιτείται η χρήση ενός ποτενσιοστάτη / γαλβανοστάτη για την επιβολή δυναμικών και ρευμάτων στην κυψελίδα, και ενός ηλεκτρονικού φορτίου για την παρακολούθηση της συμπεριφοράς της κυψελίδας υπό διαφορετικές συνθήκες φορτίου. Στις μετρήσεις που πραγματοποιήθηκαν, χρησιμοποιήθηκε ο ηλεκτροχημικός σταθμός ποτενσιοστάτη / γαλβανοστάτη AMEL 5000 (Σχήμα 3.6) και το ηλεκτρονικό φορτίο Array 3711A σε συνδυασμό με το λογισμικό Corrware της Scribner Co., για την καταγραφή και επεξεργασία των δεδομένων.



Σχήμα 3. 6: Ηλεκτροχημικός σταθμός AMEL5000

3.6 Σύστημα Ανάλυσης

Τα δύο ρεύματα εξόδου της κυψελίδας (άνοδος – κάθοδος) οδηγούνται σε μια τετραοδική βαλβίδα που επιτρέπει την επιλογή του ρεύματος που θα οδηγηθεί στο σύστημα ανάλυσης για την ποιοτική και ποσοτική ανάλυση των ενώσεων που περιέχει. Το δεύτερο ρεύμα οδηγείται στην έξοδο του συστήματος, όπου βρίσκεται ένας απαγωγός αερίων. Το σύστημα ανάλυσης περιλαμβάνει σε σειρά έναν αέριο χρωματογράφο, έναν φασματογράφο μάζας και τρεις αναλυτές αερίων. Ο αέριος χρωματογράφος Shimadzu GC14A, είναι εξοπλισμένος με ανιχνευτή TCD (thermal conductivity detector) και FID (flame ionization detector). Η χρωματογραφική στήλη που χρησιμοποιείται είναι τύπου Porapak N packed 80/100, με εξωτερική διάμετρο 1/8" και μήκος έξι ποδιών (6 ft.). Η ανάλυση στον αέριο χρωματογράφο επιτρέπει την ποσοτικοποίηση του περιεχόμενου νερού στο ρεύμα εξόδου των ανόδου και καθόδου. Στη συνέχεια της ανάλυσης χρησιμοποιείται ένας φασματογράφος μάζας Balzers Omnistar 422, ο οποίος πραγματοποιεί δειγματοληψία από το ρεύμα που αναλύεται με μέγιστο ρυθμό 8ml/min. Έπειτα, το αναλυόμενο ρεύμα οδηγείται προς τους αναλυτές αερίων όπου πραγματοποιείται η ποσοτικοποίηση του υδρογόνου που περιέχεται στο ρεύμα, ή και άλλα αέρια προϊόντα οξείδωσης υδρογονανθράκων, όπως είναι το μονοξείδιο του άνθρακα, το διοξείδιο του άνθρακα και το μεθάνιο, σε περίπτωση που χρησιμοποιείται κάποιος υδρογονάνθρακας ως καύσιμο. Ωστόσο, οι αναλυτές αερίων λειτουργούν σε θερμοκρασία περιβάλλοντος και είναι ιδιαίτερα ευαίσθητοι στην πιθανότητα σχηματισμού σταγονιδίου στο εσωτερικό τους. Επομένως, πριν την είσοδο του αναλυόμενου ρεύματος στην είσοδο των αναλυτών αερίων, παρεμβάλλεται ένα σύστημα συμπύκνωσης, όπου συμπυκνώνονται όσες ενώσεις μπορούν να υγροποιηθούν σε συνθήκες περιβάλλοντος. Το σύστημα αυτό περιλαμβάνει ένα δοχείο, μέσα από το οποίο διέρχεται το αναλυόμενο ρεύμα, το οποίο βρίσκεται μέσα σε έναν καταψύκτη που λειτουργεί σε θερμοκρασία από -2 έως -10°C. Τέλος, η έξοδος από τους αναλυτές αερίων οδηγείται στην έξοδο του συστήματος, στον απαγωγό αερίων.

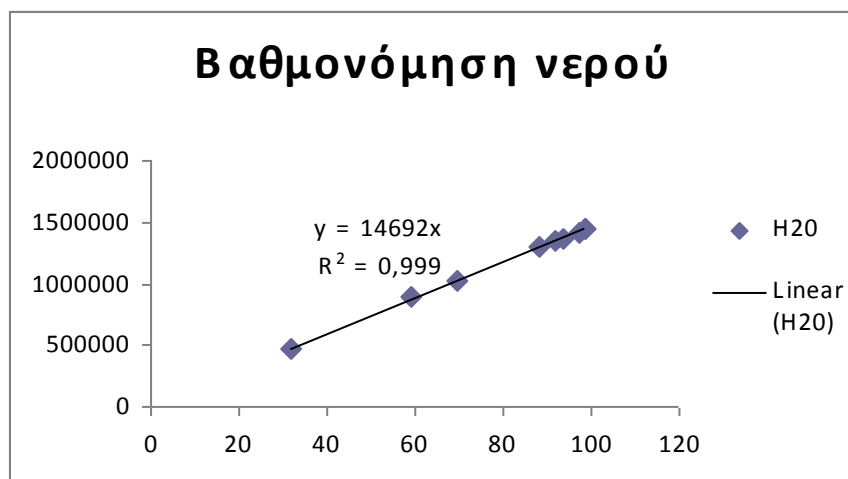
3.6 Ακρίβεια πειραματικών μετρήσεων

Για τη λήψη αξιόπιστων πειραματικών μετρήσεων είναι σημαντικό αυτές να πραγματοποιούνται με ακρίβεια και σε συνθήκες επαναλαμβανόμενες.

Όσον αφορά στην επαναληψιμότητα των μετρήσεων, κάθε πειραματική μέτρηση πραγματοποιείται τουλάχιστον 3 φορές στις ίδιες συνθήκες, έτσι ώστε να επιβεβαιωθεί ότι η μέτρηση είναι επαναλήψιμη.

Όσον αφορά στην ακρίβεια των μετρήσεων, αυτή εξαρτάται αφενός από την εγγενή ακρίβεια των οργάνων και αφετέρου από την ακρίβεια των οργάνων, όπως αυτή ορίζεται από τον χειριστή του οργάνου. Στην πρώτη περίπτωση, η ακρίβεια των οργάνων είναι υψηλή (όπως προαναφέρθηκε) και εξασφαλίζει τη λειτουργία του συστήματος και τη δειγματοληψία υπό σταθερές συνθήκες. Στη δεύτερη περίπτωση, η ακρίβεια των οργάνων έγκειται στη σωστή βαθμονόμησή τους από τον χειριστή. Ανάλογα με την ακρίβεια της βαθμονόμησης, υπεισέρχεται στις μετρήσεις μικρό ή μεγάλο σφάλμα. Είναι απαραίτητο, επομένως, η βαθμονόμηση των οργάνων, όπου αυτή είναι εφικτή από τον χειριστή, να γίνεται με μεγάλη ακρίβεια ώστε να μειώνεται το ποσοστό σφάλματος στις μετρήσεις.

Στην πειραματική διάταξη που περιγράφηκε προηγουμένως, βαθμονόμηση απαιτείται στον αέριο χρωματογράφο και τους αναλυτές αερίων. Στη περίπτωση των αναλυτών αερίων, η βαθμονόμησή τους γίνεται εβδομαδιαία με τροφοδοσία πρότυπων μιγμάτων αερίων και στην ουσία πρόκειται για ιδιαίτερα απλή υπόθεση. Η βαθμονόμηση ωστόσο του χρωματογράφου είναι πιο περίπλοκη υπόθεση. Η βαθμονόμησή του στηρίζεται στην τροφοδοσία μιγμάτων γνωστής συγκέντρωσης και η αντιστοίχιση των συγκεντρώσεων αυτών στο σήμα που καταγράφει ο χρωματογράφος. Λόγω της ιδιαιτερότητας του συστήματος (χρησιμοποιείται το σύστημα τροφοδοσίας που περιγράφηκε νωρίτερα, με τον αντίστοιχο έλεγχο που απαιτείται), χρειάζεται ιδιαίτερη προσοχή ώστε οι συνθήκες υπό τις οποίες πραγματοποιείται η τροφοδοσία των μιγμάτων γνωστής συγκέντρωσης να είναι πάντα σταθερές. Έπειτα το σήμα που καταγράφει ο χρωματογράφος (επιφάνεια κορυφής στο χρωματογράφημα) να αντιστοιχίζεται στην αντίστοιχη συγκέντρωση της μετρούμενης ποσότητας. Με τον τρόπο αυτό, λήφθηκε η καμπύλη βαθμονόμησης για το νερό (Σχήμα 3.7). Όπως φαίνεται στο Σχήμα, στον χ-άξονα, είναι η συγκέντρωση του νερού και στον ψ-άξονα, η επιφάνεια της κορυφής του χρωματογραφήματος για το νερό. Τα σημεία αντιστοιχούν στα ζεύγη τιμών συγκέντρωσης – επιφάνειας των γνωστών μιγμάτων, ενώ η γραμμή τάσης που παρεμβάλλει τα σημεία αποτελεί την καμπύλη βαθμονόμησης. Όπως φαίνεται στο Σχήμα 3.7, η γραμμή τάσης χαρακτηρίζεται από τιμή $R^2 = 0,999$, γεγονός που σημαίνει ότι το σφάλμα που υπεισέρχεται στις μετρήσεις λόγω βαθμονόμησης των οργάνων είναι αμελητέο.



Σχήμα 3.7: Καμπύλη βαθμονόμησης του αέριου χρωματογράφου για το νερό

Κεφάλαιο 4^ο

Μετρήσεις Διαπερατότητας Νερού

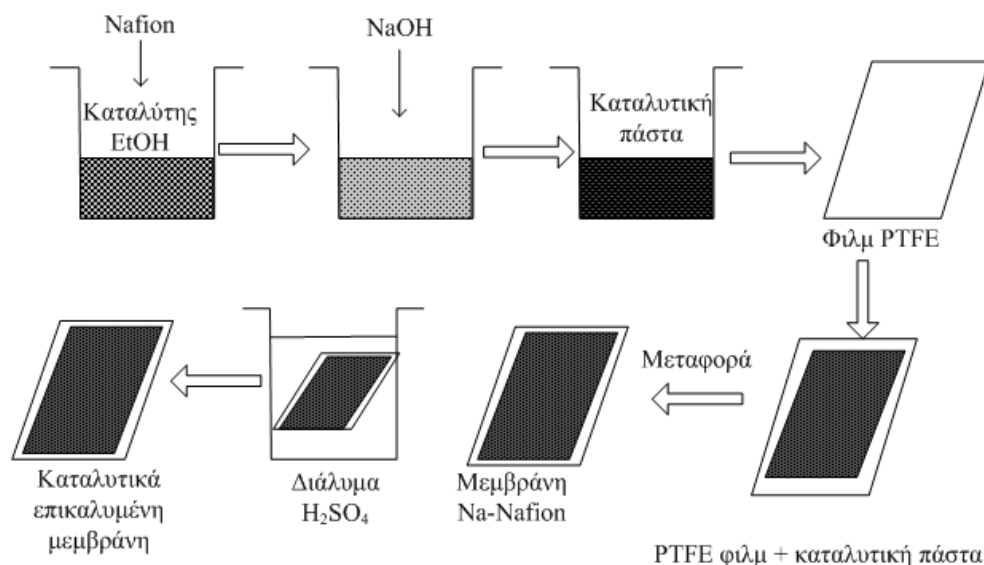
4.1 Εισαγωγή

Η κυψελίδα καυσίμου που χρησιμοποιήθηκε στις πειραματικές μετρήσεις είναι μια κυψελίδα καυσίμου πολυμερικής μεμβράνης που αποτελείται από μεμβράνη τύπου Nafion-115 (DuPont Co.) στο ρόλο του ηλεκτρολύτη και η οποία παρεμβάλλεται μεταξύ των ηλεκτροδίων. Η ενεργός επιφάνεια των ηλεκτροδίων της κυψελίδας είναι ίση με 4cm^2 .

Η διάταξη ηλεκτροδίου/ μεμβράνης (MEA) τοποθετείται ανάμεσα από δυο διπολικούς δίσκους κατασκευασμένους από ανοξείδωτο χάλυβα και στο εσωτερικό των οποίων υπάρχουν κανάλια με διάταξη σε μορφή πλέγματος που χρησιμεύουν για τη διοχέτευση των αντιδρώντων στο εσωτερικό της κυψελίδας και την έξοδο των προϊόντων από την κυψελίδα. Η στεγανότητα της διάταξης της κυψελίδας και η αποφυγή των διαρροών εξασφαλίζεται με τη χρήση στεγανοποιητικών πλαισίων από πολυεστέρα.

Η διάταξη του ηλεκτροδίου /μεμβράνης ή όπως είναι ευρέως γνωστή MEA (Membrane Electrode Assembly), αποτελεί όπως έχει ήδη αναφερθεί την καρδιά της κυψελίδας καυσίμου πολυμερικής μεμβράνης. Η παρασκευή της διασύνδεσης μεμβράνης / ηλεκτροδίου έγινε με τη μέθοδο θερμικής αποτύπωσης των ηλεκτροδίων DTM [70, 71].

Η μέθοδος αυτή συνίσταται στη προεπεξεργασία της μεμβράνης Nafion με βρασμό διαδοχικά σε διάλυμα H_2O_2 3-5%, απιονισμένο νερό, 0,5mol/L H_2SO_4 και τέλος πάλι σε απιονισμένο νερό. Κάθε βήμα προεπεξεργασίας της μεμβράνης διαρκεί για μία ώρα. Με τον τρόπο αυτό προκύπτει μια μεμβράνη H^+ -Nafion η οποία μετατρέπεται σε μορφή Na^+ -Nafion αφού υποστεί μέτριο βρασμό με υδατικό διάλυμα NaOH 0,5 mol/L και στη συνέχεια με απιονισμένο νερό και πάλι με κάθε βήμα να διαρκεί για μία ώρα. Σχηματική αναπαράσταση της συγκεκριμένης μεθόδου φαίνεται στο Σχήμα 4.1.



Σχήμα 4.1: Μέθοδος θερμικής αποτύπωσης ηλεκτροδίων

Σε όλες τις πειραματικές μετρήσεις ως άνοδος χρησιμοποιείται καταλύτης λευκόχρυσου – ρουθηνίου σε άνθρακα (PtC), ενώ ως κάθοδος χρησιμοποιείται καταλύτης Pt/C.

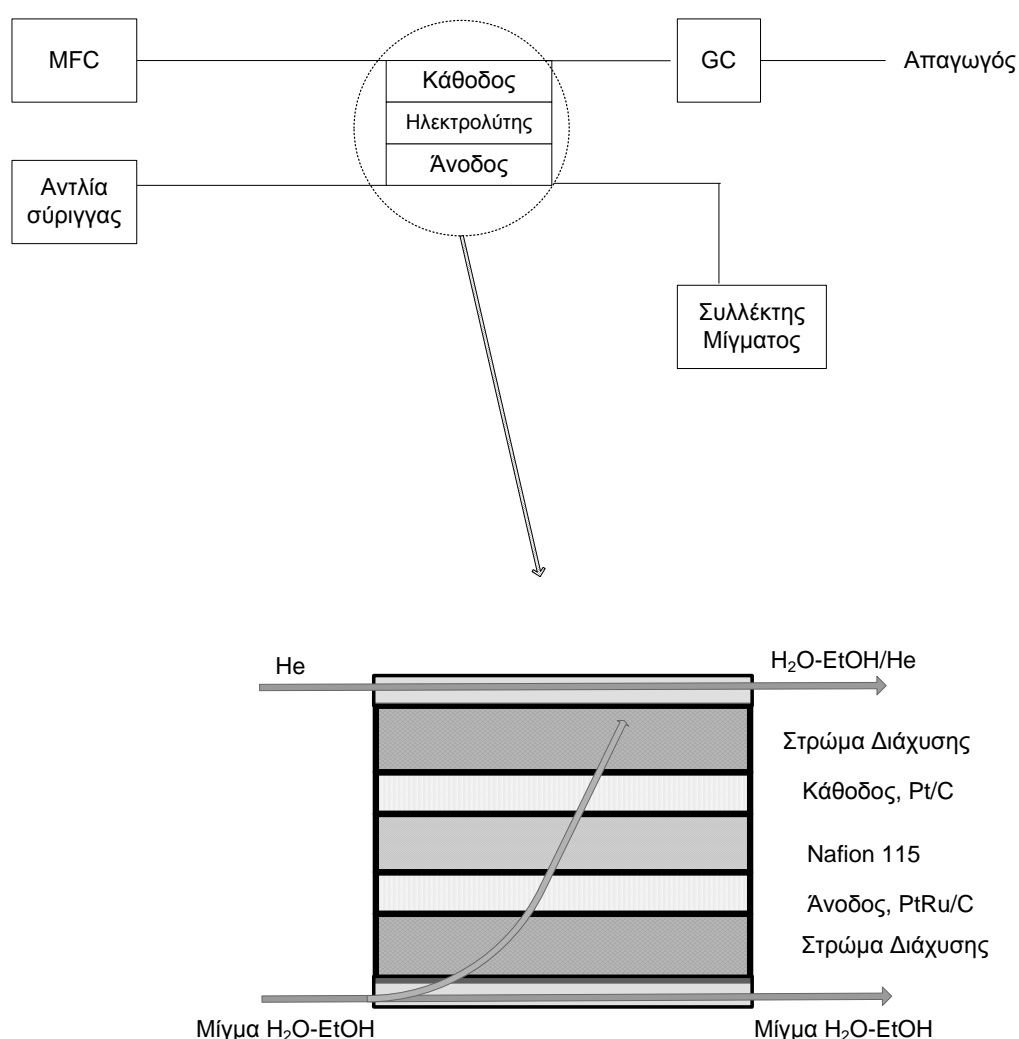
Η παρασκευή του MEA πραγματοποιείται μεταφέροντας την καταλυτική επιφάνεια από την επιφάνεια του Teflon στην μεμβράνη Nafion. Στη συνέχεια η μεμβράνη προθερμαίνεται στους 160-200°C για μια ώρα προκειμένου να απομακρυνθεί το νερό ενώ, στη συνέχεια συμπιέζεται στην ίδια θερμοκρασία και σε πίεση 100kPa για επιπλέον 1.5 min. Το MEA εμβαπτίζεται σε διάλυμα 0,5mol/L H_2SO_4 για δύο ώρες ώστε να επανέλθει στην αρχική της μορφή H^+ και στη συνέχεια καθαρίζεται με απιονισμένο νερό με τοποθέτησή του σε λουτρό νερού για δύο ώρες και σε θερμοκρασία 80° C. Τέλος, προσαρμόζεται ανάμεσα στα δυο στρώματα διάχυσης και το σύνολο ενσωματώνεται στην κυψελίδα. Η συνολική επιφάνεια του χρησιμοποιούμενου MEA είναι 2x2 cm².

4.2 Πειραματική διαδικασία

Στο συγκεκριμένο κεφάλαιο παρουσιάζονται πειραματικές μετρήσεις που αποσκοπούσαν στη μελέτη της διαπερατότητας του καθαρού νερού ή του νερού σε υδατικά διαλύματα αιθανόλης διαφόρων συγκεντρώσεων διαμέσου της μεμβράνης Nafion 115 σε συνθήκες μόνιμης κατάστασης. Ειδικότερα μελετήθηκε η επίδραση των παραμέτρων λειτουργίας της κυψελίδας στη διαπερατότητα και πιο συγκεκριμένα, η επίδραση της ροής του ηλίου στην κάθοδο, της θερμοκρασίας λειτουργίας της

κυψελίδας καθώς και η συγκέντρωση του υδατικού διαλύματος αιθανόλης που τροφοδοτείται στην άνοδο.

Για τις συγκεκριμένες μετρήσεις χρησιμοποιήθηκε κυψελίδα καυσίμου τύπου PEM με ηλεκτρολύτη πολυμερική μεμβράνη Nafion 115. Η ενεργής επιφάνεια των ηλεκτροδίων ανάμεσα στα οποία παρεμβάλλεται η μεμβράνη είναι 4cm^2 . Η πειραματική διάταξη παρουσιάζεται στο Σχήμα 4.2.



Σχήμα 4. 2: Πειραματική διάταξη

Η διάταξη ηλεκτροδίων μεμβράνης (MEA) παρεμβάλλεται ανάμεσα στους δυο διπολικούς δίσκους με κανάλια σε μορφή πλέγματος. Η στεγανότητα της κυψελίδας

διασφαλίζεται με την τοποθέτηση πλαισίων πολυεστέρα πάνω στους διπολικούς δίσκους.

Η άνοδος της κυψελίδας τροφοδοτείται με καθαρό νερό και υδατικά διαλύματα αιθανόλης με συγκεντρώσεις που κυμαίνονται από 0 έως 12 mol/L αιθανόλης. Η τροφοδοσία πραγματοποιείται με αντλία ακριβείας (kd Scientific dual – syringe pump Series 200), με ρυθμό 0,2 ml/min. Η κάθοδος της κυψελίδας τροφοδοτείται με αέριο ήλιο το οποίο τροφοδοτείται με τη βοήθεια ψηφιακού ροομέτρου μάζας σε διαφορετικές παροχές από 80 έως 1500 ml/min. Η τροφοδοσία του ηλίου στην κάθοδο αποσκοπεί στη μεταφορά του υγρού που διαπερνά τη μεμβράνη από την άνοδο στην κάθοδο στο σύστημα ανάλυσης.

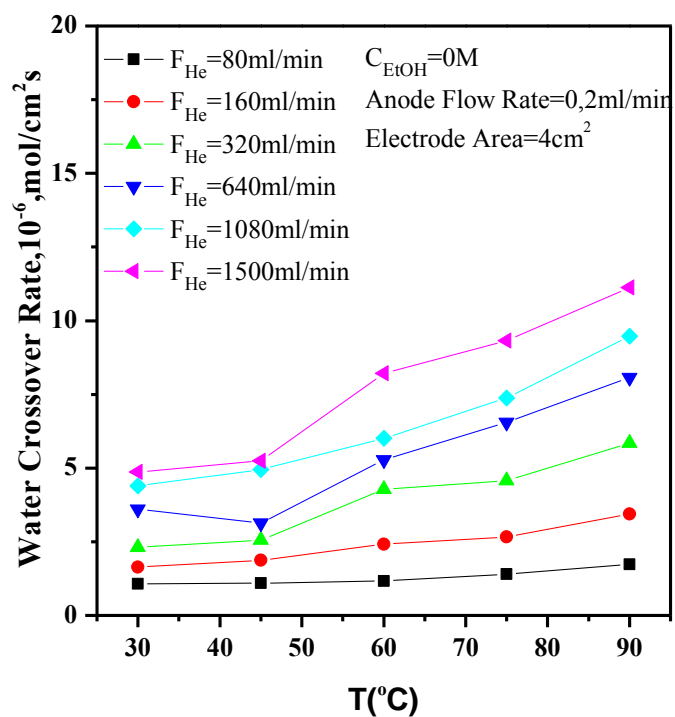
Η πίεση στη κυψελίδα διατηρείται σταθερή και στην άνοδο και στην κάθοδο και ίση με 1 atm ενώ η θερμοκρασία λειτουργίας της κυμαίνεται από τους 30°C έως τους 90°C. Η ρύθμιση της θερμοκρασίας μεταβάλλεται με τη βοήθεια θερμαντικών ράβδων που βρίσκονται τοποθετημένες στο εσωτερικό των διπολικών δίσκων και έχουν πάντα την ίδια θερμοκρασία με το μίγμα που εισέρχεται στην κυψελίδα. Η έξοδος της κυψελίδας αποτελείται από δύο ρεύματα, το ρεύμα της ανόδου και το ρεύμα της καθόδου τα οποία οδηγούνται σε δοχείο συλλογής και προς ανάλυση στον αέριο χρωματογράφο αντίστοιχα.

Για την ποσοτική ανάλυση του μίγματος νερού / αιθανόλης που διαπερνά τη μεμβράνη χρησιμοποιήθηκε αέριος χρωματογράφος (Shimatzu 14B) με στήλη Porapak Q και ανιχνευτή θερμικής αγωγιμότητας TCD. Η ανάλυση πραγματοποιείται με τη βοήθεια λογισμικού προγράμματος (Class VP).

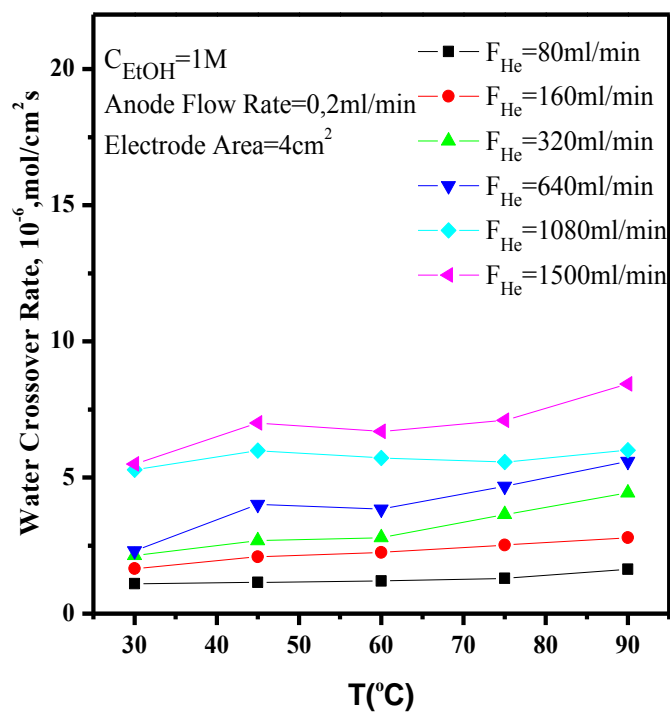
4.3 Πειραματικά Αποτελέσματα

4.3.1 Επίδραση της θερμοκρασίας

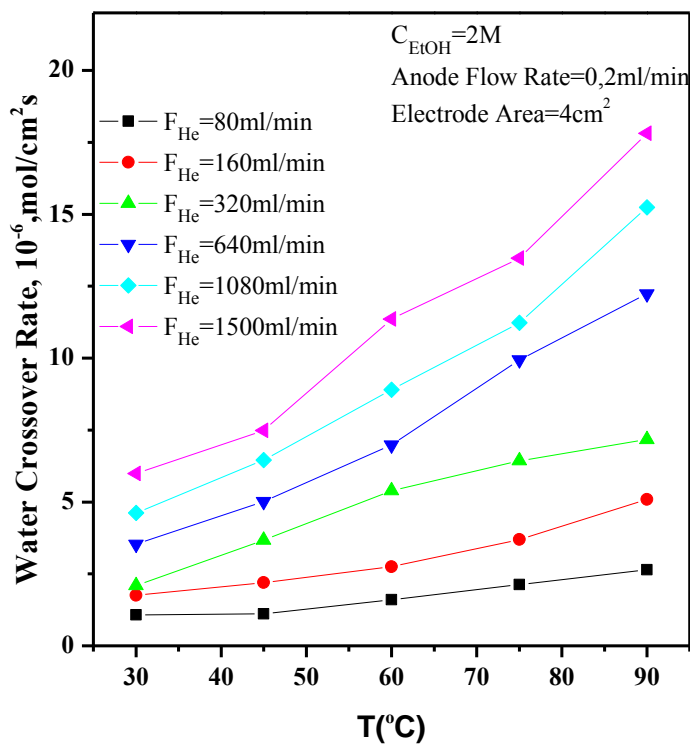
Στο Σχήμα 4.3 παρουσιάζεται η επίδραση της θερμοκρασίας στο ρυθμό διαπερατότητας του καθαρού νερού (α) και στο ρυθμό διαπερατότητας του νερού παρουσία αιθανόλης (β-ζ) σε διαφορετικές συγκεντρώσεις αιθανόλης.



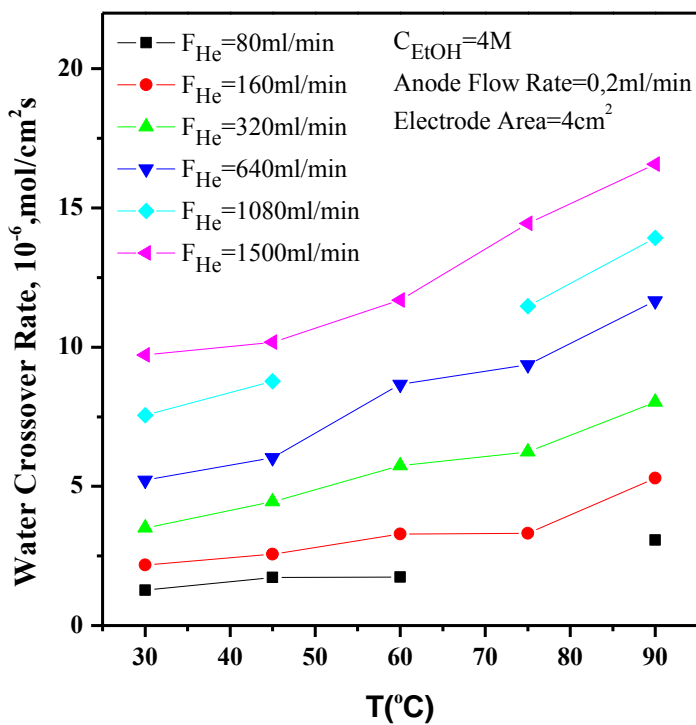
(α)



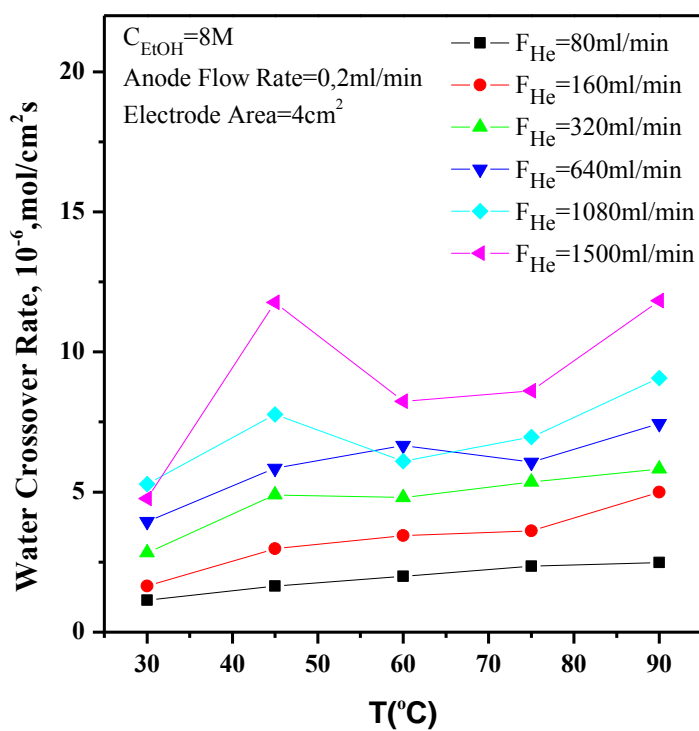
(β)



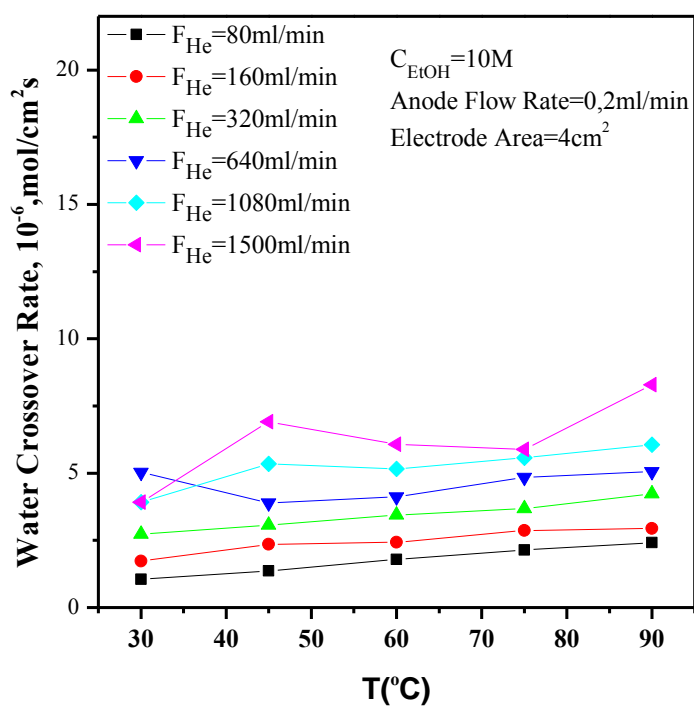
(γ)



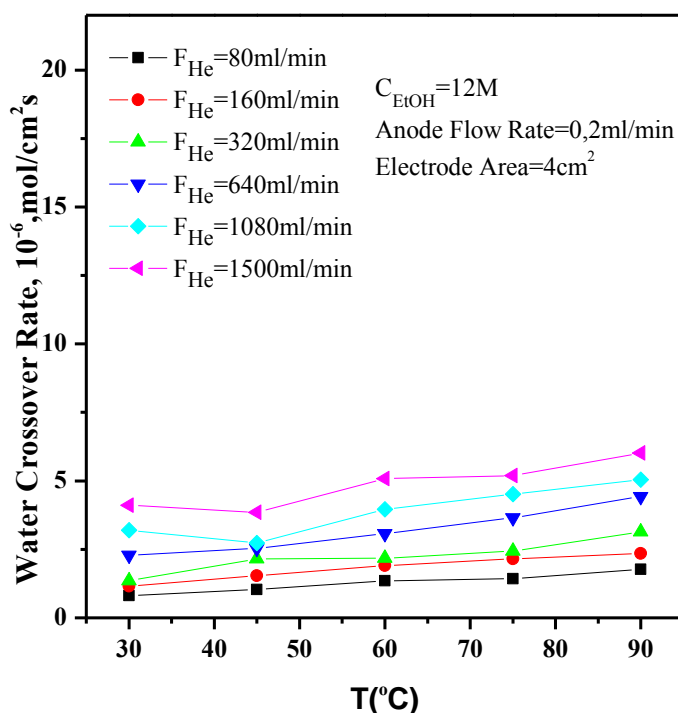
(δ)



(ε)



(στ)



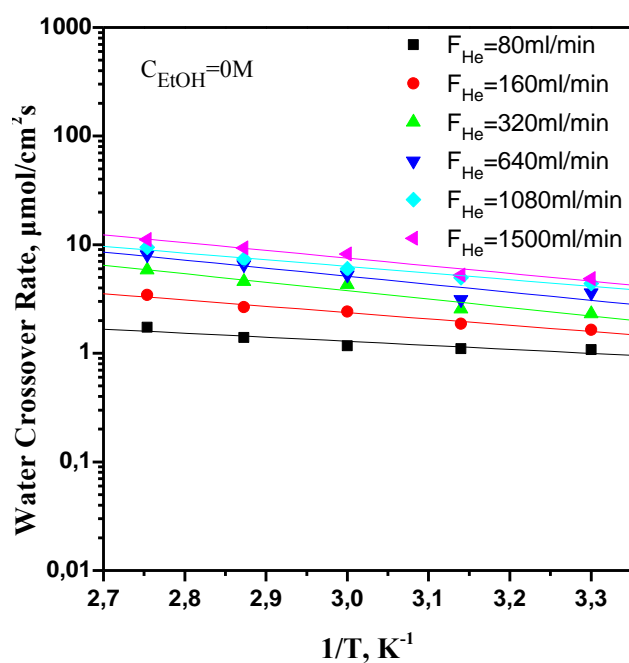
(ζ)

Σχήμα 4. 3: Επίδραση της θερμοκρασίας στο ρυθμό διαπερατότητας του καθαρού νερού (α) και του νερού παρουσία αιθανόλης (β-ζ) σε διάφορες συγκεντρώσεις διαλύματος τροφοδοσίας.
Ρυθμός παροχής στην άνοδο: 0,2 ml/min. Ενεργή επιφάνεια ηλεκτροδίων: 4cm².

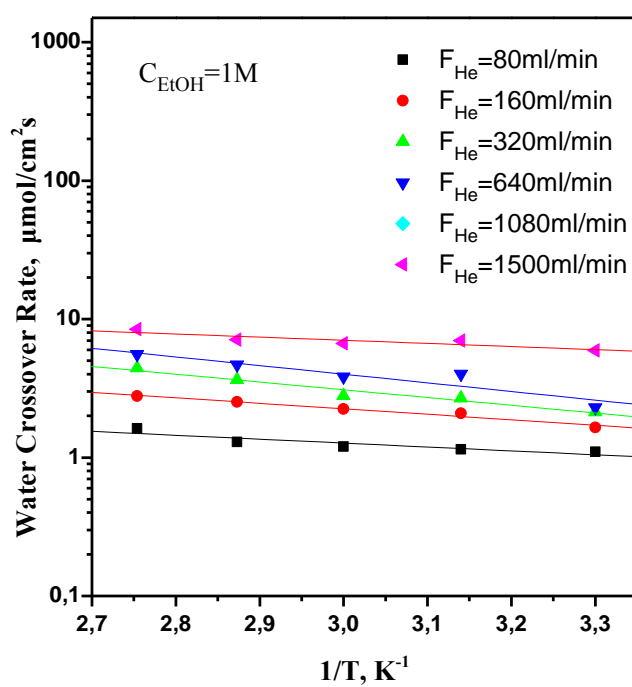
Όπως φαίνεται, καθώς αυξάνει η θερμοκρασία λειτουργίας της κυψελίδας αυξάνεται ο ρυθμός διαπερατότητας του νερού. Αυτό μπορεί να αποδοθεί στο γεγονός ότι η πίεση κορεσμού του νερού στην κάθοδο αυξάνει ελαφρά με την αύξηση της θερμοκρασίας ενισχύοντας με αυτόν τον τρόπο την απομάκρυνσή του από την κάθοδο μέσω του ηλίου [52]. Ταυτόχρονα, η εναλλαγή της θερμοκρασίας μπορεί να επιταχύνει τη θερμοδυναμική κίνηση των μορίων του νερού καθώς και τη διαδικασία εκρόφησής του στη πλευρά της καθόδου η οποία ενισχύει τη διαδικασία μεταφοράς τους διαμέσω της μεμβράνης.

4.3.2 Ενέργεια Ενεργοποίησης

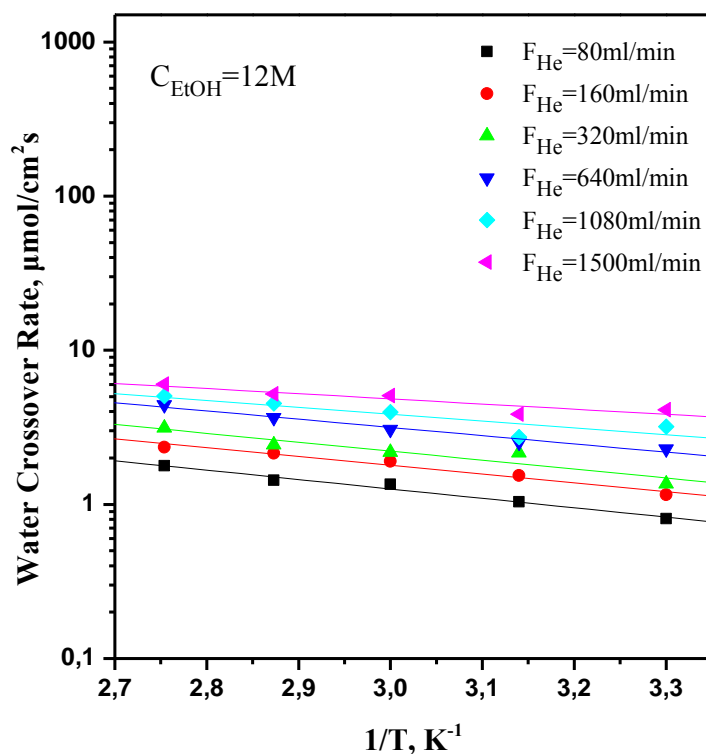
Αξίζει να σημειωθεί ότι η ενέργεια ενεργοποίησης του νερού που υπολογίζεται από τα διαγράμματα Arrhenius (Σχήμα 4.4) είναι περίπου η ίδια και για τις δύο περιπτώσεις, καθαρού νερού και παρουσία αιθανόλης.



(α)



(β)



(γ)

Σχήμα 4. 4: Διαγράμματα Arrhenius για το καθαρό νερό (α) και για υδατικά διαλύματα αιθανόλης νερού (β-γ). Ρυθμός τροφοδοσίας στην άνοδο: 0,2ml/min, Ενεργός επιφάνεια ηλεκτροδίων: 4cm².

Οι τιμές της ενέργειας ενεργοποίησης για το νερό στις διάφορες συγκεντρώσεις και ροές ηλίου στην κάθοδο παρουσιάζονται στον Πίνακα 4.1.

Πίνακας 4.1: Τιμές ενέργειας ενεργοποίησης για το νερό

F _{He} /C _{EtOH}	0M	1M	2M	4M	8M	10M	12M
80ml/min	7,137	5,394	14,9024	12,755	11,8219	13	11,68
160ml/min	11,12	7,601	26,1027	12,295	14,918	7,80335	10,883
320ml/min	14,892	10,722	18,735	12,23	6,6738	6,438	11,091
640ml/min	14,1728	11,931	19,379	12,493	8,163	6,15144	10,226
1080ml/min	11,765		17,99258	9,081	5,928	5,71	8,485
1500ml/min	13,6	4,32283	16,89756	8,565	9,476	8,29419	6,3982

Οι χαμηλές τιμές της ενέργειας ενεργοποίησης του νερού αποδεικνύουν ότι η διαπερατότητα διαμέσω της μεμβράνης Nafion είναι ένα φυσικό φαινόμενο. Οι σχεδόν ίδιες τιμές της ενέργειας ενεργοποίησης παρουσία αιθανόλης, δείχνουν επιπλέον ότι τόσο το νερό διαχέεται κατά κύριο λόγο μέσω της υγρής φάσης του

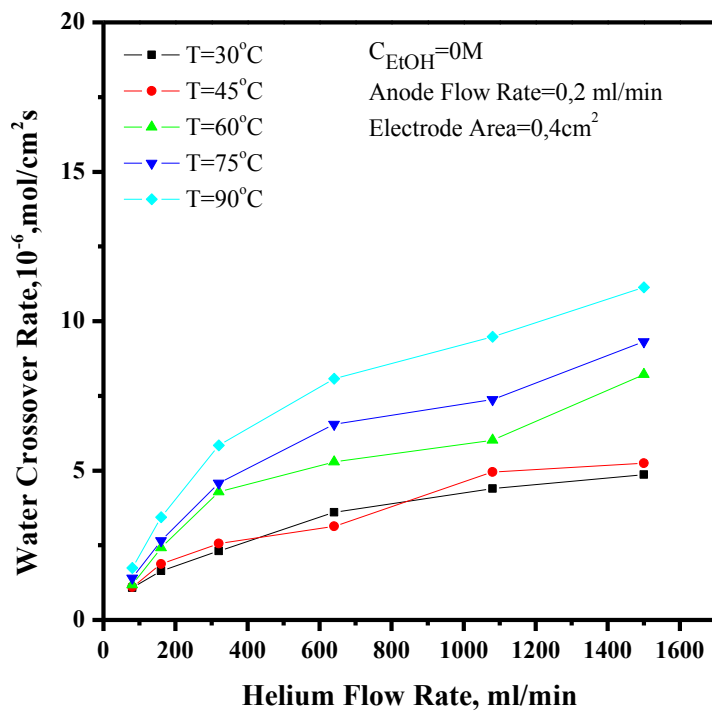
νερού που περιέχεται στη μεμβράνη. Η παρατήρηση αυτή βρίσκεται σε απόλυτη συμφωνία με τα αποτελέσματα των Freger et al. [72].

Εστιάζοντας στην ενέργεια ενεργοποίησης του νερού θα μπορούσε κανείς να παρατηρήσει ότι είναι απόλυτα συγκρίσιμη με την ενέργεια αγωγής των πρωτονίων διαμέσου της μεμβράνης. Στην βιβλιογραφία [35] η τελευταία έχει μια τιμή περίπου ίση με 10kJ/mol παρόμοια δηλαδή με τη μέση τιμή της ενέργειας ενεργοποίησης της διαπερατότητας του νερού, γεγονός που αποδεικνύει ότι ο μηχανισμός με τον οποίο μεταφέρονται τα μόρια του νερού διαμέσου της μεμβράνης είναι της ίδιας φύσης με το μηχανισμό με τον οποίο τα πρωτόνια κινούνται στο εσωτερικό της μεμβράνης.

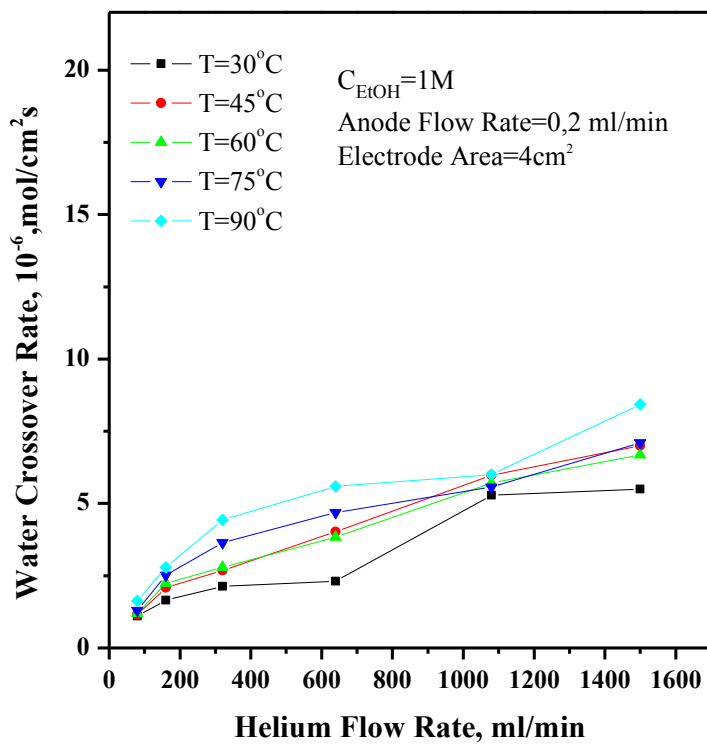
Όπως θα αποδειχθεί στη συνέχεια υπάρχει ένα μέγιστο της διαπερατότητας του νερού συναρτήσει της συγκέντρωσης αιθανόλης. Για παράδειγμα, στην περίπτωση της ροής ηλίου ίσης με 160ml/min, για θερμοκρασία ίση με 60° C και για συγκέντρωση αιθανόλης 2mol/L ο ρυθμός διαπερατότητας είναι 2,75μmol/ cm²s ενώ στις ίδιες συνθήκες για συγκέντρωση όμως αιθανόλης 8 και 12M οι αντίστοιχες τιμές διαπερατότητας είναι 3,45 και 1,905μmol/cm²s.

4.3.3 Επίδραση της παροχής ηλίου στην κάθοδο

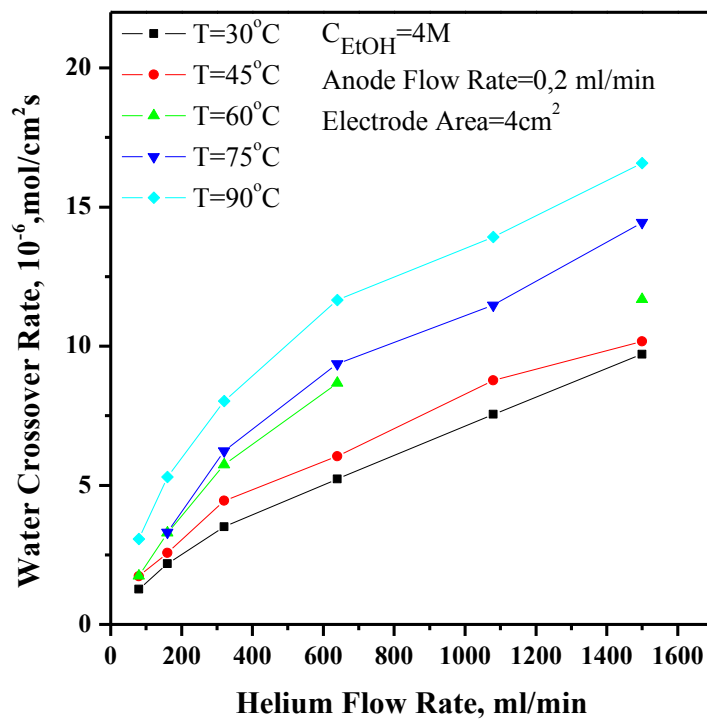
Το ήλιο τροφοδοτήθηκε στην κάθοδο της κυψελίδας σε διαφορετικές ροές (80-1500ml/min) και η επίδρασή του στο ρυθμό διαπερατότητας του νερού παρουσιάζεται στο Σχήμα 4.5:



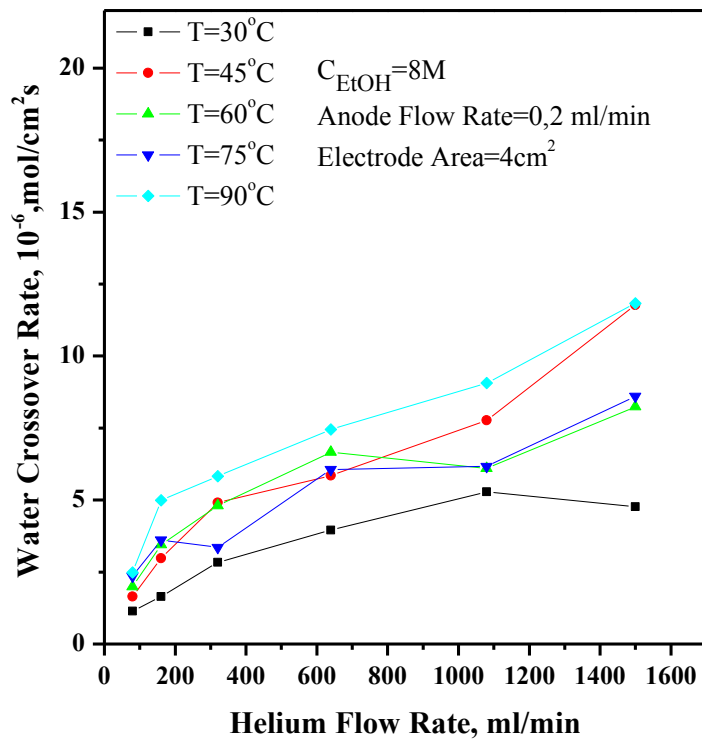
(α)



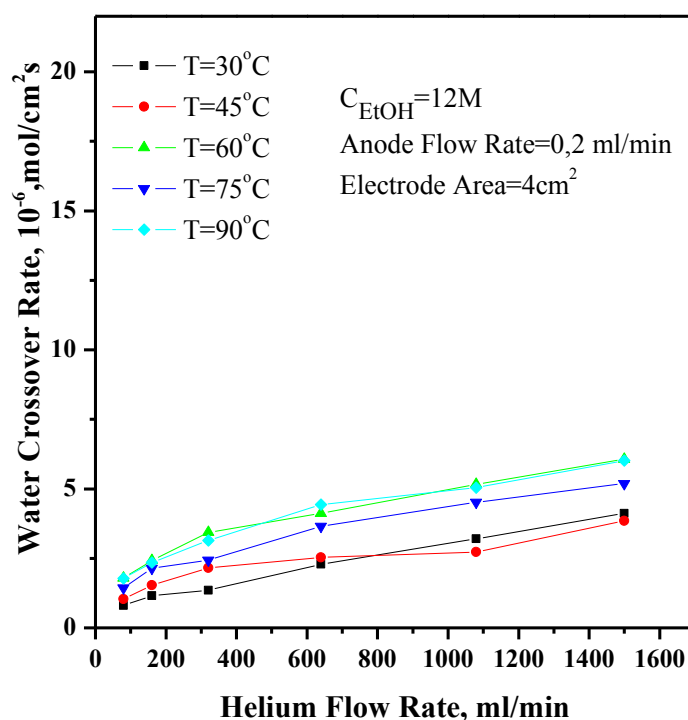
(β)



(γ)



(δ)



(ε)

Σχήμα 4. 5: Επίδραση της ροής του ηλίου στο ρυθμό διαπερατότητας του καθαρού νερού (α) και του νερού παρουσία αιθανόλης σε διαλύματα διαφορετικών συγκεντρώσεων (β-ζ). Ρυθμός παροχής υδατικού διαλύματος: 0,2 ml/min, Ενεργός επιφάνεια ηλεκτροδίων: 4cm².

Όπως είναι φανερό από το Σχήμα 4.5 ο ρυθμός διαπερατότητας του νερού αυξάνεται καθώς αυξάνεται η ροή του ηλίου στην κάθοδο. Στις συγκεκριμένες πειραματικές μετρήσεις δεν υπάρχει ούτε διαφορά πίεσης ούτε διαφορά δυναμικού ανάμεσα στα δύο ηλεκτρόδια της ανόδου και της καθόδου. Κατά συνέπεια η διαπερατότητα του νερού οφείλεται σε φυσικά αίτια και πραγματοποιείται εξαιτίας του φαινομένου της διάχυσης που οφείλεται αποκλειστικά στη διαφορά συγκέντρωσης που υπάρχει μεταξύ της ανόδου και της καθόδου. Ο συνεχώς αυξανόμενος ρυθμός διαπερατότητας του νερού μπορεί να αποδοθεί στη μειωμένη ενεργότητά του στην πλευρά της καθόδου. Η ενεργότητα του νερού μπορεί να αποδοθεί από τη σχέση [52]

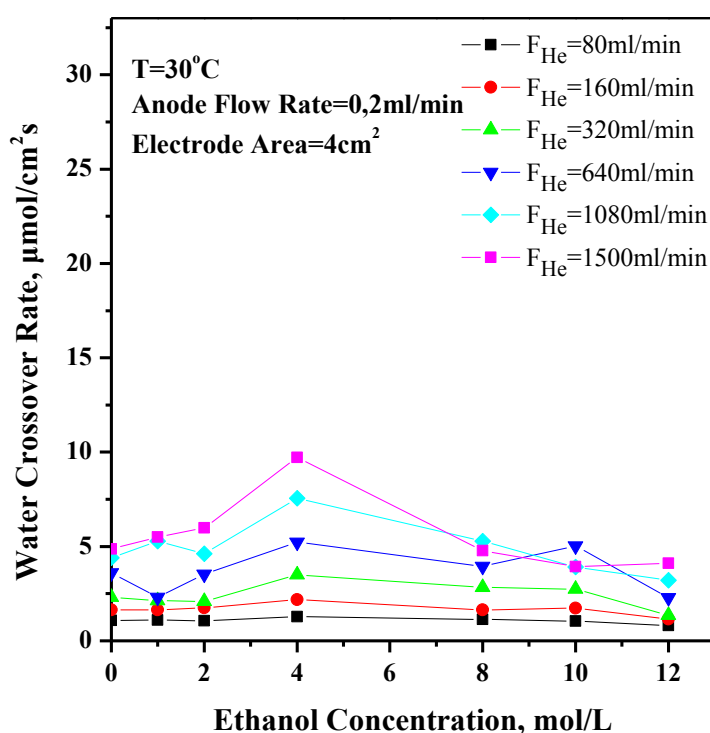
$$a_i = \frac{V_i}{V_i + V_{He}} \frac{P}{P^*(T)} \quad (4.1)$$

όπου με V_i και V_{He} συμβολίζονται η ογκομετρική παροχή του νερού και του ηλίου αντίστοιχα, με P η πίεση λειτουργίας της κυψελίδας και με $P^*(T)$ η πίεση κορεσμού του νερού συναρτήσει της θερμοκρασίας.

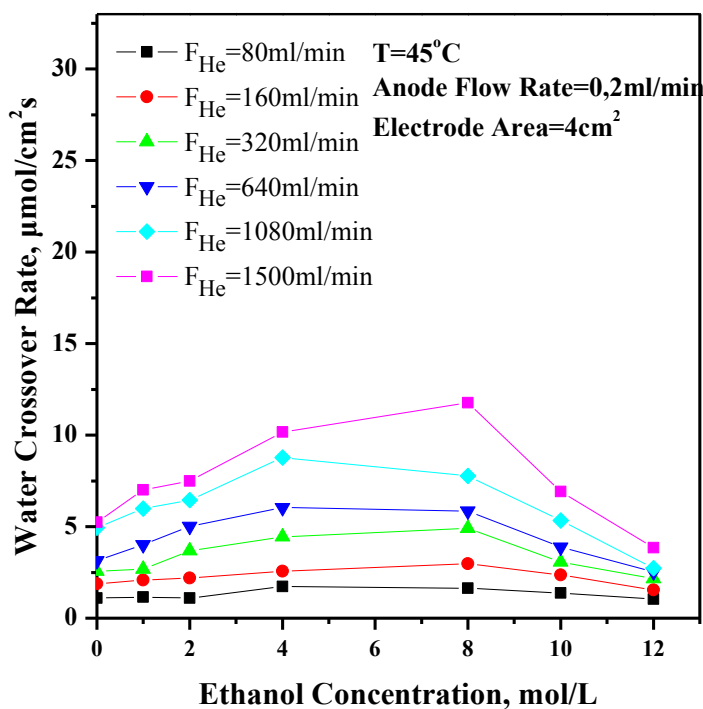
Όσο αυξάνει η ροή του ηλίου τόσο αυξάνεται ο παρανομαστής στην εξίσωση (4.1) και κατά συνέπεια μειώνεται η ενεργότητα του νερού. Για πολύ μεγάλες ροές ηλίου όπου η τιμή του V_{He} είναι πολύ μεγάλη, ο παρανομαστής τείνει στο άπειρο και συνεπώς η ενεργότητα τείνει στο μηδέν στην πλευρά της καθόδου. Σε αυτές τις συνθήκες το νερό παραμένει ως προς το ρυθμό διαπερατότητάς του ανεπηρέαστο από την ροή του ηλίου. Αυτό αποδεικνύεται και από το Σχήμα 4.3 όπου είναι προφανές ότι ο ρυθμός διαπερατότητας τείνει σε μια μέγιστη τιμή για μεγάλες ροές.

4.3.4 Επίδραση της συγκέντρωσης αιθανόλης

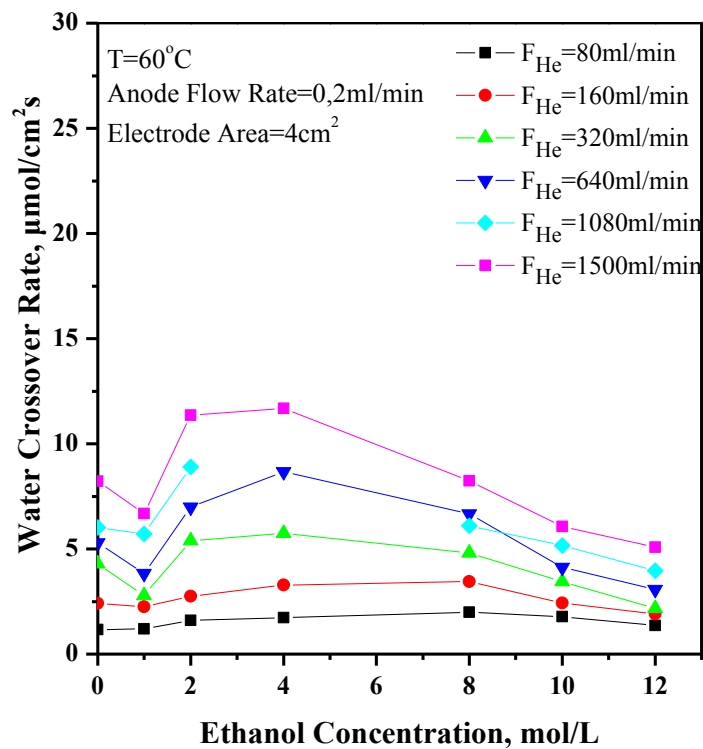
Η επίδραση της συγκέντρωσης της αιθανόλης στη διαπερατότητα του νερού παρουσιάζεται στο Σχήμα 4.6.



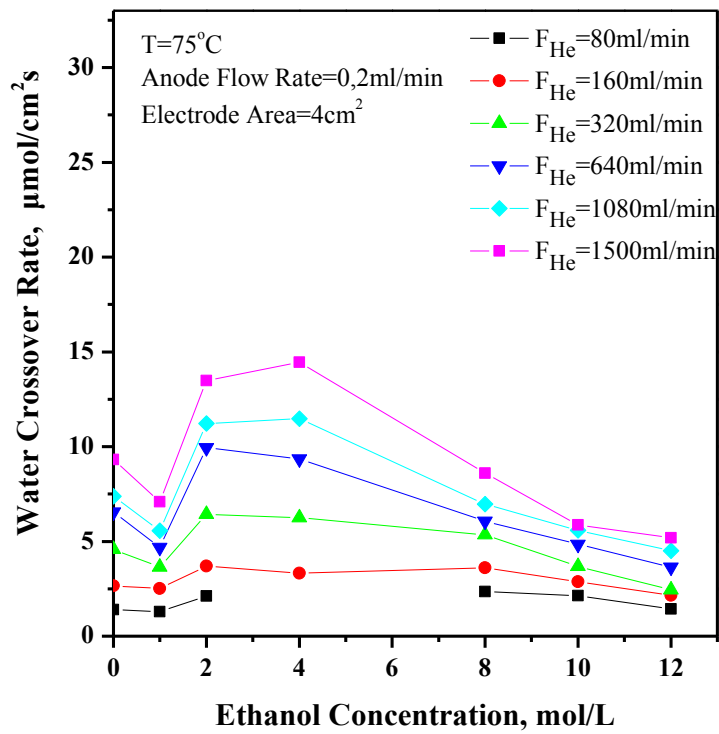
(α)



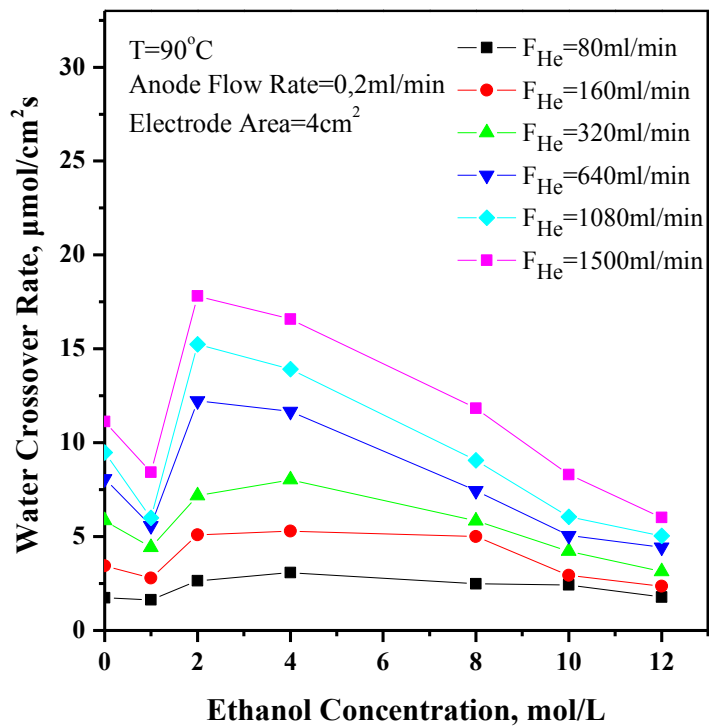
(β)



(γ)



(δ)



(ε)

Σχήμα 4. 6: Επίδραση της συγκέντρωσης του υδατικού διαλύματος αιθανόλης στο ρυθμό διαπερατότητας για διαφορετικές θερμοκρασίες και ροές.
 Ρυθμός ροής τροφοδοσίας στην άνοδο: 0,2 ml/min,
 Ενεργός Επιφάνεια Ηλεκτροδίων: 4cm².

Από το παραπάνω σχήμα είναι φανερό ότι ο ρυθμός διαπερατότητας του νερού παρουσιάζει μια volcano συμπεριφορά συναρτήσει της συγκέντρωσης του υδατικού διαλύματος τροφοδοσίας. Χαρακτηριστικά, για το νερό το μέγιστο παρατηρείται για συγκέντρωση τροφοδοσίας ίση με 2 mol/L.

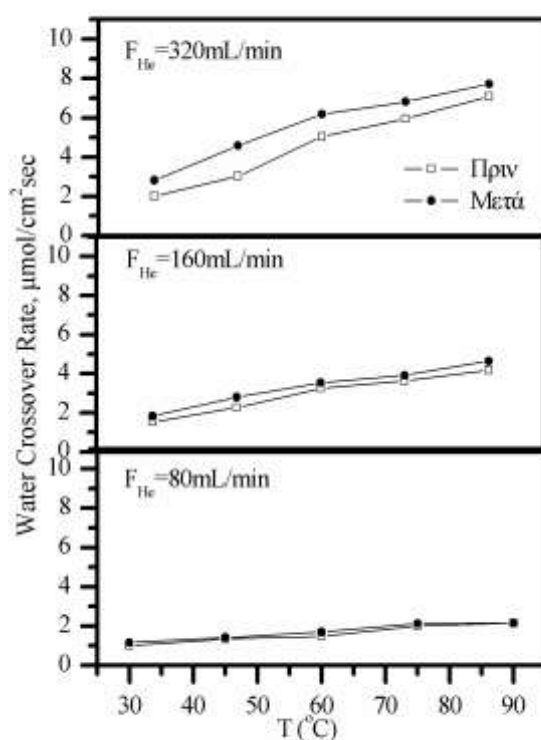
Είναι γνωστό από τη βιβλιογραφία ότι η διόγκωση που υφίσταται μια μεμβράνη ανταλλαγής ιόντων εξαρτάται από τη συγκέντρωση του διαλύματος στο οποίο αυτή εμβαπτίζεται και επιδρά σημαντικά στην διαπερατότητα διάχυσης που παρουσιάζει η μεμβράνη [73]. Επιπλέον οι Hauser et al. [74] αναφέρουν ότι όταν διάφορα συστατικά έρθουν σε επαφή με την μεμβράνη παρατηρείται ένα ισχυρό φαινόμενο σύζευξης ανάμεσα στα φαινόμενα διάχυσης και διαλυτότητας. Για τις συνθήκες του συγκεκριμένου πειράματος, όταν το διφασικό μίγμα αιθανόλης/ νερού έρθει σε επαφή με την μεμβράνη Nafion , η σύζευξη της διαλυτότητας της διόγκωσης και της ροής ανάμεσα σ' αυτά τα δυο στοιχεία συνήθως είναι άμεση εξάρτηση της συγκέντρωσης της αιθανόλης στο διάλυμα τροφοδοσίας.

Στην περίπτωση της διαπερατότητας του νερού είναι φανερό ότι παρουσιάζεται μια volcano συμπεριφορά. Γενικά η διαπερατότητα είναι άμεσα εξαρτημένη από τη διαλυτότητα και τη διαχυτότητα. Ειδικά για το νερό ο αποτελεσματικός συντελεστής διάχυσης ακολουθεί μια μονοτονική αύξηση συναρτήσει της συγκέντρωσης του διαλύματος τροφοδοσίας [75].

4.3.5 Διόγκωση της μεμβράνης Nafion

Προκειμένου να ελεγχθεί αν η διόγκωση της μεμβράνης είναι αντιστρεπτή ή όχι πραγματοποιήθηκαν οι μετρήσεις του καθαρού νερού δυο φορές. Την πρώτη φορά στη μεμβράνη δεν είχε τροφοδοτηθεί καθόλου διάλυμα αιθανόλης ενώ τη δεύτερη φορά οι μετρήσεις του καθαρού νερού πραγματοποιήθηκαν μετά από το τέλος των μετρήσεων των διαφόρων υδατικών διαλυμάτων αιθανόλης στις διάφορες θερμοκρασίες λειτουργίας. Η δεύτερη μέτρηση πραγματοποιήθηκε αφού πρώτα τροφοδοτήθηκε στη μεμβράνη καθαρό νερό προκειμένου να απομακρυνθούν σε όσο το δυνατόν μεγαλύτερο ποσοστό τα υπολείμματα αιθανόλης που έχουν προσροφηθεί στη μεμβράνη. Η σύγκριση του ρυθμού διαπερατότητας του νερού που μετρήθηκε στις δύο περιπτώσεις παρουσιάζεται στο Σχήμα 4.7.

Είναι προφανές από το Σχήμα ότι υπάρχει μια μικρή διαφορά ανάμεσα στις δυο μετρήσεις ειδικότερα στις μεγάλες ροές ηλίου. Αυτή η διαφορά μπορεί να αποδοθεί στη μερική απώλεια της δομικής μνήμης που παρουσιάζει η μεμβράνη Nafion και η οποία σχετίζεται με τις δομικές αλλαγές που παρατηρούνται στο πλέγμα του φθωροάνθρακα και οι οποίες αποδίδονται στην αλληλεπίδραση της μεμβράνης με τα μόρια της αιθανόλης [74, 76].



Σχήμα 4. 7: Σύγκριση του ρυθμού διαπερατότητας του καθαρού νερού πριν και μετά τη διεξαγωγή των μετρήσεων παρουσία αιθανόλης

Κεφάλαιο 5^ο

Ηλεκτροχημικές Μετρήσεις Προβλήματα Αγωγιμότητας

Στο κεφάλαιο αυτό παρουσιάζονται πειραματικές μετρήσεις που πραγματοποιήθηκαν σε λειτουργία κυψελίδας καυσίμου με τροφοδοσία υδρογόνου-οξυγόνου στην άνοδο και την κάθοδο αντίστοιχα. Παρουσιάζονται οι χαρακτηριστικές καμπύλες λειτουργίας της κυψελίδας υπό διαφορετικές συνθήκες ενυδάτωσης της μεμβράνης, αλλά και ενυδάτωσης των αερίων ρευμάτων των αντιδρώντων,. Τέλος, παρουσιάζονται τα συμπεράσματα που προκύπτουν από τις πειραματικές μετρήσεις και που αφορούν στον προσδιορισμό των βέλτιστων συνθηκών λειτουργίας του συστήματος.

5.1 Συνθήκες Πειραματικών Μετρήσεων

Στις πειραματικές μετρήσεις που πραγματοποιήθηκαν, χρησιμοποιήθηκε μία κυψελίδα καυσίμου PEM με κανάλια ροής μορφής “dotted” (πλέγμα) και τα χαρακτηριστικά της διάταξης μεμβράνης – ηλεκτροδίου (MEA) ήταν τα εξής:

- Μεμβράνη Nafion 115
- Καταλύτης ανόδου PtRu/C (πλατίνα-ρουθίνιο σε φορέα άνθρακα), με 1,33mg Pt/cm² και συνολικό φορτίο μετάλλου 2mg/cm²
- Καταλύτης καθόδου Pt/C (πλατίνα σε φορέα άνθρακα) με 1mg/cm²

5.2 Αποτελέσματα

5.2.1 Ενυδάτωση της μεμβράνης

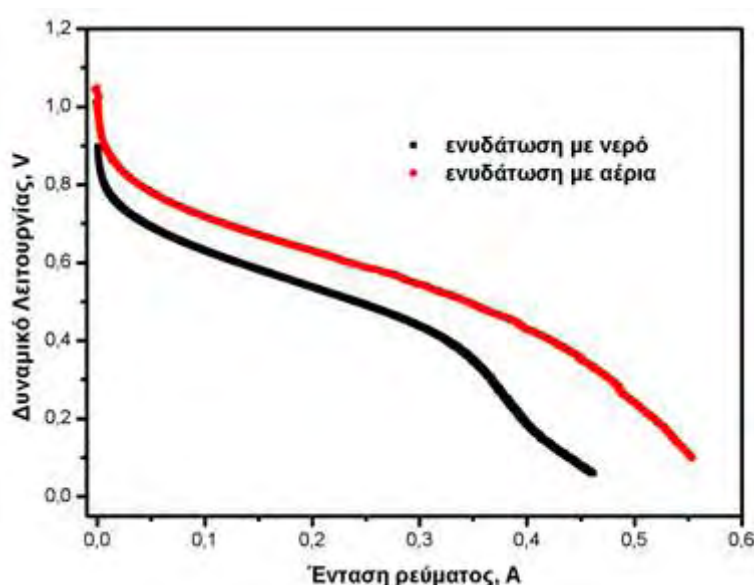
Όπως έχει ήδη αναφερθεί σε προηγούμενα κεφάλαια, η ηλεκτρολυτική μεμβράνη θα πρέπει να είναι πλήρως ενυδατωμένη, έτσι ώστε να έχει την απαιτούμενη πρωτονιακή αγωγιμότητα. Η ενυδάτωση της μεμβράνης είναι δυνατόν να πραγματοποιηθεί με δύο διαφορετικούς τρόπους:

- με τη βύθιση της μεμβράνης σε νερό στην υγρή φάση
- με την τροφοδοσία των αντιδρώντων αερίων κορεσμένων με ατμούς νερού στις δύο πλευρές της μεμβράνης για επαρκές χρονικό διάστημα

Η βύθιση της μεμβράνης σε νερό, στην πειραματική διάταξη που χρησιμοποιείται προσομοιώνεται με την απευθείας τροφοδοσία υγρού νερού τόσο στην πλευρά της ανόδου, όσο και της καθόδου, σε θερμοκρασία περιβάλλοντος, με σταθερή παροχή ίση με 1.0 ml/min για χρονικό διάστημα 6h τουλάχιστον.

Η μέθοδος ενυδάτωσης της μεμβράνης με τροφοδοσία κορεσμένων σε ατμούς νερού αερίων πραγματοποιείται με την παροχή των ενυδατωμένων αντιδρώντων σε θερμοκρασία 70-80°C για διάστημα 24h. Οι ογκομετρικές παροχές του υδρογόνου και του οξυγόνου είναι ίσες με 50cc/min. Καθ' όλη τη διάρκεια της τροφοδοσίας των αντιδρώντων, η κυψελίδα διατηρείται σε δυναμικό $V=0.5\text{V}$, έτσι ώστε καθώς η κυψελίδα διαρρέεται από ρεύμα, λόγω ηλεκτροόσμωσης να επιτυγχάνεται πλήρης ενυδάτωση στη μεμβράνη και να επιτυγχάνεται ισορροπία στην μεμβράνη.

Στο Σχήμα 5.1 παρουσιάζεται η χαρακτηριστική καμπύλη λειτουργίας της κυψελίδας σε θερμοκρασία 30°C μετά το πέρας της διαδικασίας ενυδάτωσης.



Σχήμα 5. 1: Χαρακτηριστική καμπύλη λειτουργίας της κυψελίδας με δύο διαφορετικές μεθόδους ενυδάτωσης της μεμβράνης.

Όπως φαίνεται από το σχήμα, στην περίπτωση της ενυδάτωσης της μεμβράνης με τροφοδοσία ενυδατωμένων αντιδρώντων, η απόδοση της κυψελίδας είναι εμφανώς καλύτερη. Το γεγονός αυτό έρχεται εν μέρει σε αντίθεση με τη βιβλιογραφία, όπου αναφέρεται ότι με την βύθιση της μεμβράνης σε νερό επιτυγχάνεται καλύτερη ενυδάτωση της μεμβράνης, οπότε θα ήταν αναμενόμενο να παρατηρείται και καλύτερη απόδοση της κυψελίδας. Η αντίθεση αυτή μπορεί να εξηγηθεί από το γεγονός ότι στην βιβλιογραφία μελετάται η ενυδάτωση σκέτης της μεμβράνης, ενώ στις πειραματικές μετρήσεις γίνεται «εμβάπτιση» της διάταξης μεμβράνης-ηλεκτροδίων μέσα σε νερό. Σε αυτή την περίπτωση είναι αρκετά πιθανό, εκτός από την ενυδάτωση της μεμβράνης, να προκλήθηκε ταυτόχρονα πλημμύριση του καταλυτικού στρώματος, του στρώματος διάχυσης ή/και των

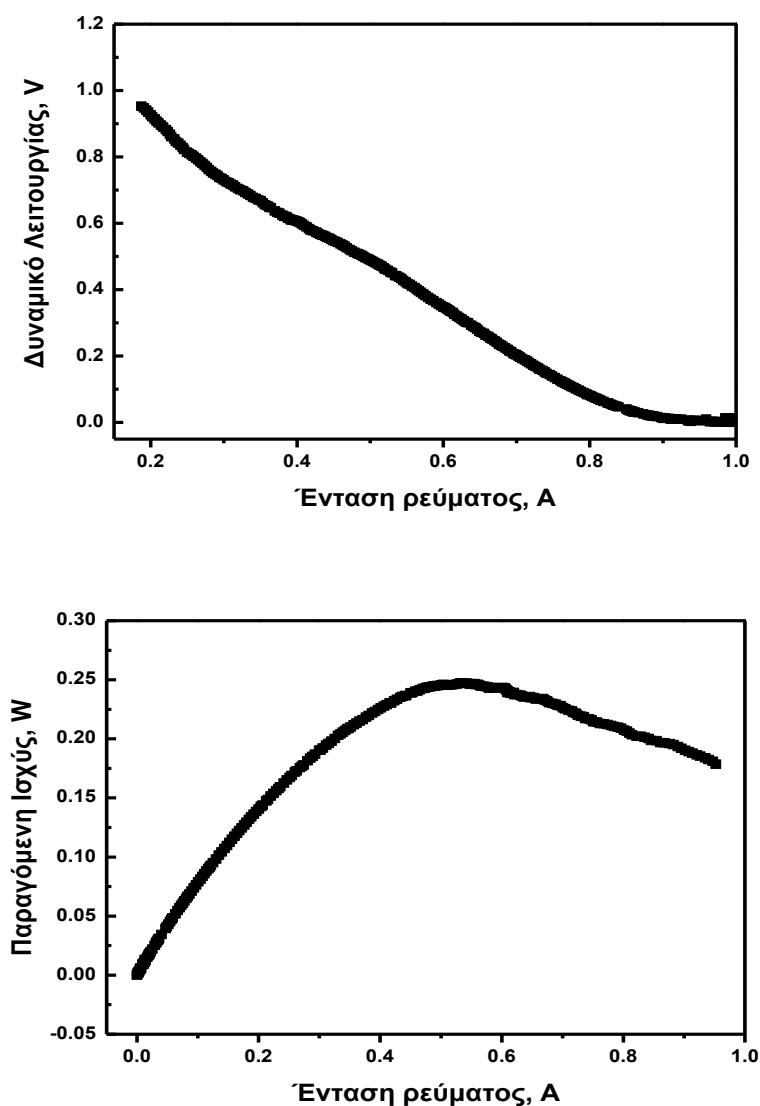
καναλιών ροής, με αποτέλεσμα η μειωμένη απόδοση να μην οφείλεται σε ελλιπή ενυδάτωση της μεμβράνης, αλλά σε άλλους παράγοντες. Ωστόσο, παρατηρήθηκε ότι εάν τη διαδικασία ύγρανσης της μεμβράνης μέσα σε νερό, ακολουθήσει μια διαδικασία «καθαρισμού» της παρουσίας περίσσειας νερού μέσα στο σύστημα, με τροφοδοσία ξηρών αερίων στα τμήματα της ανόδου και της καθόδου για σύντομο χρονικό διάστημα, η απόδοση της κυψελίδας επανέρχεται σε φυσιολογικά επίπεδα, ενώ στη συνέχεια η καλή αγωγιμότητα της μεμβράνης διατηρείται για μεγάλο σχετικά διάστημα.

5.2.2 Επίδραση της σχετικής υγρασίας των ρευμάτων των αντιδρώντων στην απόδοση της κυψελίδας

Με βάση τις παραπάνω παρατηρήσεις, ύστερα από ενυδάτωση της μεμβράνης με τη τροφοδοσία αερίων κορεσμένων σε ατμούς νερού, καταγράφηκε η χαρακτηριστική καμπύλη λειτουργίας πυκνότητας έντασης ρεύματος - δυναμικού σε θερμοκρασία 50°C με τροφοδοσία αερίων με αμελητέα σχετική υγρασία .

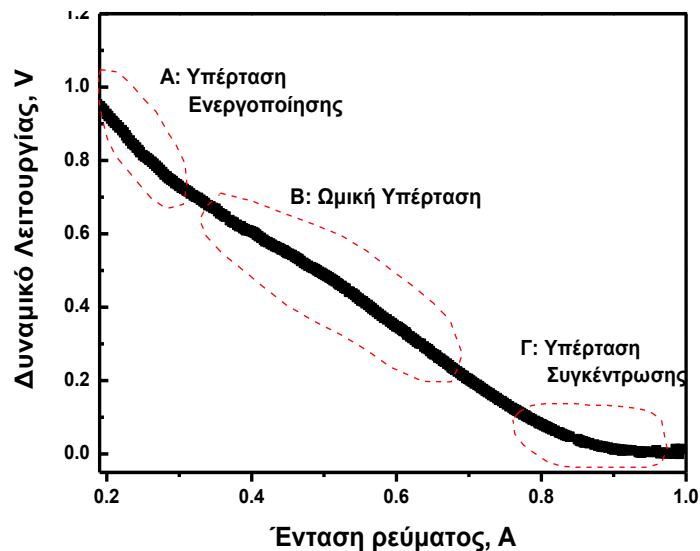
Συγκεκριμένα για την πραγματοποίηση των μετρήσεων ακολουθήθηκε η εξής διαδικασία: ενυδάτωση της μεμβράνης σε θερμοκρασία $T = 50^{\circ}\text{C}$, με τροφοδοσία κορεσμένων σε υγρασία αερίων (O_2 στην κάθοδο και H_2 στην άνοδο) για περίπου 6 ώρες. Έπειτα πραγματοποιήθηκαν οι ηλεκτροχημικές μετρήσεις, με ξηρή τροφοδοσία των αερίων της ανόδου και της καθόδου.

Τα αποτελέσματα που προέκυψαν φαίνονται στο Σχήμα 5.2. Παρότι οι ηλεκτροχημικές μετρήσεις διεξήχθησαν σε συνθήκες ξήρανσης της μεμβράνης, η τιμή του ρεύματος λαμβάνει σχετικά υψηλή τιμή, περίπου 1 A, ενώ η μέγιστη παραγόμενη ισχύς έχει τιμή 0,25W.



Σχήμα 5. 2: Διαγράμματα Δυναμικού-Έντασης (α) και Ισχύος-Έντασης (β) που προέκυψαν για την κυψελίδα καυσίμου κατά την πραγματοποίηση του πειράματος σε συνθήκες $T=50^{\circ}\text{C}$, και τροφοδοσία ξηρού υδρογόνου και οξυγόνου.

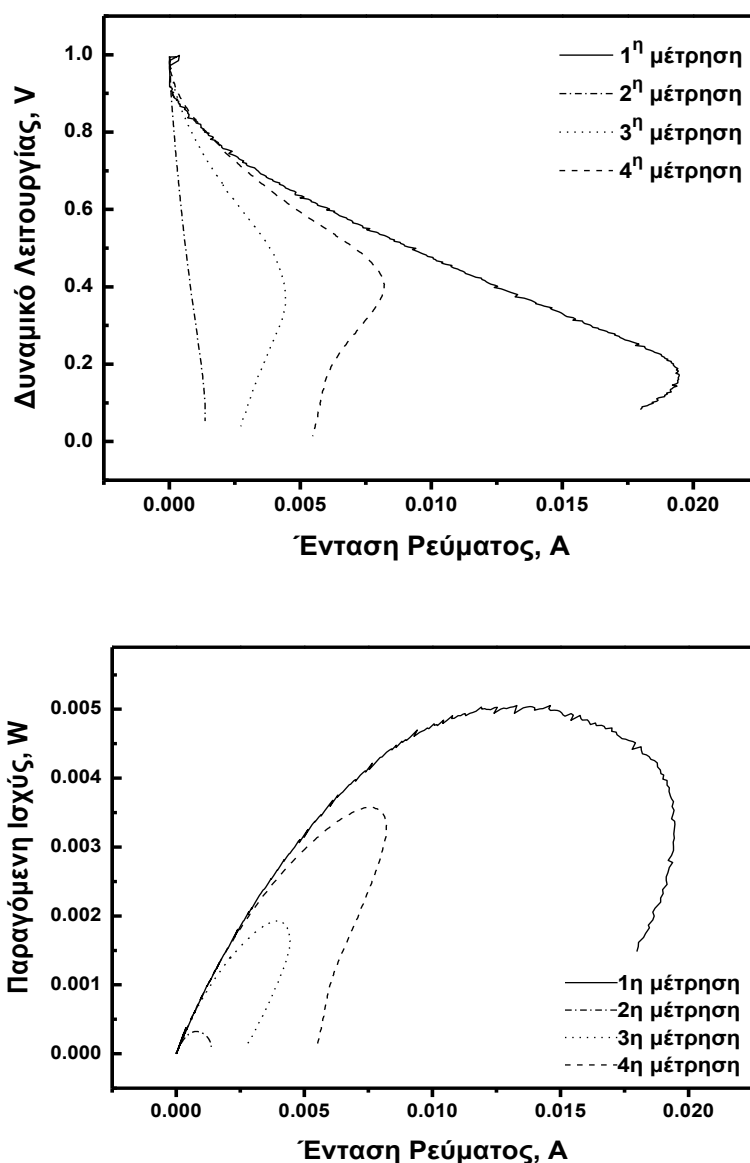
Στο διάγραμμα δυναμικού-έντασης του Σχήματος 5.3 διακρίνονται οι τρεις χαρακτηριστικές περιοχές υπερτάσεων (Α, Β, Γ). Το γεγονός ότι στην περιοχή Α δεν διακρίνεται σημαντική πτώση λόγω της υπέρτασης ενεργοποίησης είναι ενδεικτικό ότι η ενεργότητα του καταλύτη είναι αποτελεσματική και ότι οι όποιοι περιορισμοί στην απόδοση της κυψελίδας στις συνθήκες αυτές δεν οφείλονται σε αναποτελεσματικότητα του ηλεκτροκαταλύτη, αλλά σε απώλειες ωμικής φύσης που οφείλονται σε μεταβολές στην αγωγιμότητα της μεμβράνης.



Σχήμα 5. 3: Απεικόνιση περιοχών υπερτάσεων.

5.2.3 Αύξηση της θερμοκρασίας λειτουργίας, ξηρή τροφοδοσία

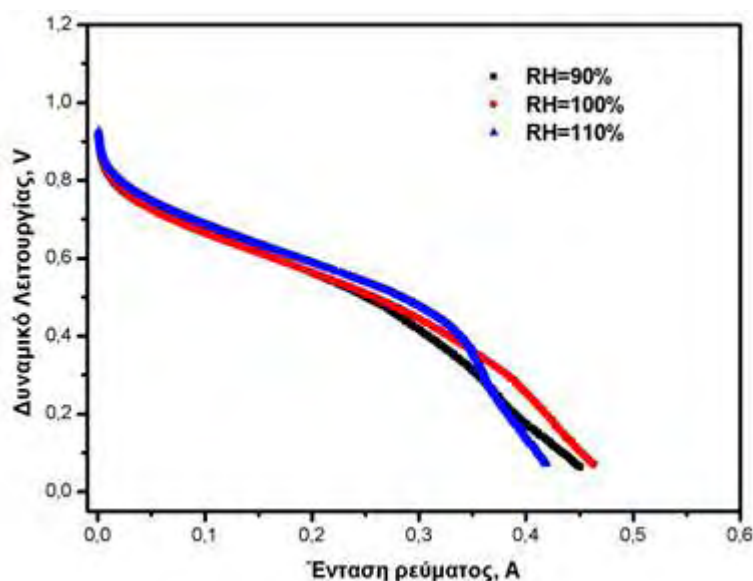
Μετά την αρχική επιβεβαίωση της σωστής λειτουργίας της κυψελίδας, αυξήθηκε η θερμοκρασία λειτουργίας σε 70°C, διατηρώντας την τροφοδοσία των αερίων ξηρή. Στις συνθήκες αυτές η συνεχής τροφοδοσία με ξηρά καύσιμα (χωρίς υγρασία) έχει ως αποτέλεσμα να απομακρύνεται σταδιακά το περιεχόμενο νερό της μεμβράνης, και επομένως να μειώνεται η πρωτονιακή της αγωγιμότητα. Το αποτέλεσμα αυτό είναι εμφανές από το γεγονός ότι η μέγιστη ένταση ρεύματος έχει περιοριστεί σημαντικά σε σχέση με την τιμή της έντασης ρεύματος σε θερμοκρασία 50°C (Σχήμα 5.4). Ωστόσο, καθώς αυξάνει ο χρόνος λειτουργίας και η τροφοδοσία των ξηρών αερίων συνεχίζεται, παρατηρείται περαιτέρω μείωση της απόδοσης. Η απότομη αύξηση της κλίσης της χαρακτηριστικής καμπύλης λειτουργίας συνεπάγεται κατακόρυφη μείωση της αγωγιμότητας της μεμβράνης, η οποία προφανώς είναι αποτέλεσμα της μείωσης του περιεχόμενου νερού στη μεμβράνη. Είναι επομένως εμφανές ότι τα αντιδρώντα πρέπει να τροφοδοτούνται στην κυψελίδα ενυδατωμένα. Το ποσοστό όμως ενυδάτωσής τους, δηλαδή η σχετική υγρασία RH των ρευμάτων των αντιδρώντων θα πρέπει επίσης να εξεταστεί ως προς την επίδραση που έχει στην απόδοση της κυψελίδας.



Σχήμα 5.4: Διαγράμματα Δυναμικού-Έντασης και Ισχύος-Έντασης που προέκυψαν για την κυψελίδα καυσίμου κατά την πραγματοποίηση του πειράματος σε συνθήκες $T=70^{\circ}\text{C}$, αφού είχε προηγηθεί ενυδάτωση της μεμβράνης με τροφοδοσία ξηρού υδρογόνου και οξυγόνου.

Στο Σχήμα 5.5, γίνεται σύγκριση της απόδοσης της κυψελίδας σε θερμοκρασία λειτουργίας $T=60^{\circ}\text{C}$, με τροφοδοσία των αντιδρώντων σε τρεις διαφορετικές τιμές σχετικής υγρασίας. Παρατηρείται ότι για μικρή μείωση της σχετικής υγρασίας, μειώνεται ελαφρά και η απόδοση της κυψελίδας. Αντίθετα, μικρή αύξηση της υγρασίας πάνω από το 100%, για χαμηλές απαιτήσεις σε ένταση ρεύματος φαίνεται πως μειώνει ελαφρώς τις ωμικές απώλειες, βελτιώνεται δηλαδή η αγωγιμότητα της μεμβράνης, ωστόσο, καθώς οι απαιτήσεις σε ρεύμα αυξάνουν, το δυναμικό λειτουργίας μειώνεται απότομα. Η μεγάλη κλίση της καμπύλης στην περιοχή των

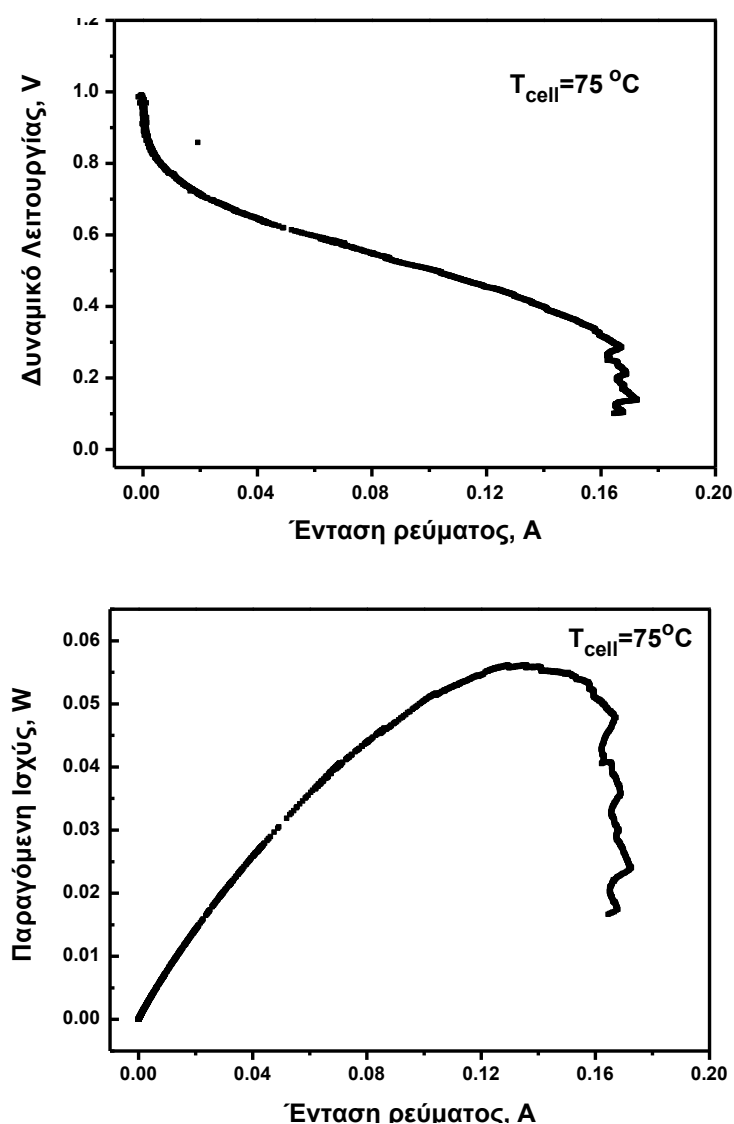
υψηλών ρευμάτων είναι χαρακτηριστικό εμφάνισης δυσκολιών στη μεταφορά μάζας των αντιδρώντων προς τα ενεργά καταλυτικά κέντρα. Επειδή η περίπτωση αυτή αντιστοιχεί σε παροχή περίσσειας νερού στο σύστημα και επειδή σε υψηλά ρεύματα η ποσότητα του παραγόμενου νερού αυξάνεται, είναι προφανές ότι η απότομη πτώση του δυναμικού οφείλεται σε πλημμύριση των ηλεκτροδίων από περίσσεια νερού.



Σχήμα 5.5: Σύγκριση της λειτουργίας κυψελίδας καυσίμου σε διαφορετικές τιμές σχετικής υγρασίας των αντιδρώντων.

5.2.4 Πλημμύριση των ηλεκτροδίων. $RH > 100\%$

Σε συνθήκες περίσσειας νερού στο σύστημα, πραγματοποιήθηκαν και άλλες ηλεκτροχημικές μετρήσεις σε διαφορετικές θερμοκρασίες λειτουργίας της κυψελίδας, διαφορετικές ογκομετρικές παροχές των αντιδρώντων κτλ. Σε κάθε περίπτωση είναι εμφανές ότι η ύπαρξη πλεονάζουσας ποσότητας νερού στο σύστημα οδηγεί σε πολύ χαμηλές αποδόσεις της κυψελίδας και χαρακτηριστικές αλλοιώσεις στην μορφή της καμπύλης λειτουργίας της κυψελίδας.



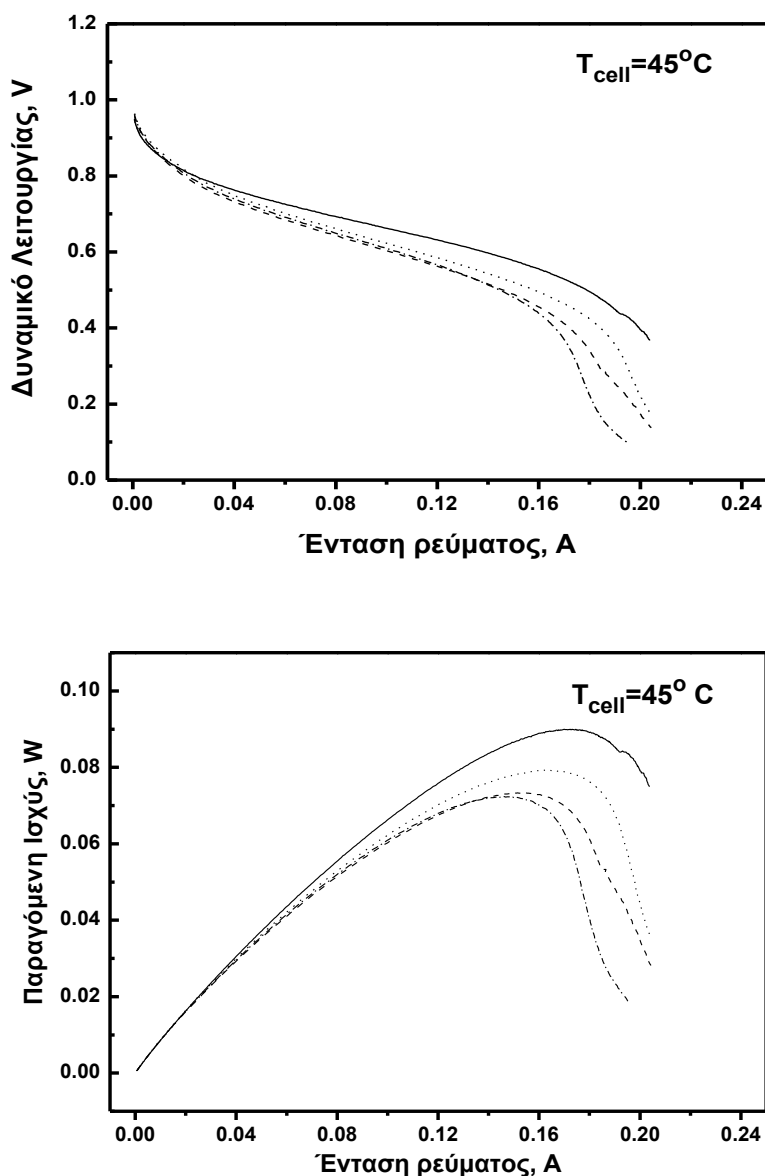
Σχήμα 5.6: Διάγραμμα δυναμικού-έντασης και ισχύος-έντασης σε θερμοκρασία $T=75^{\circ}\text{C}$. Προβλήματα από υπερβολική ποσότητα νερού στη μεμβράνη.

Οι συνθήκες κατά τη διεξαγωγή των μετρήσεων ήταν: θερμοκρασία της κυψελίδας $T_{cell}=75^{\circ}\text{C}$, θερμοκρασία του υγραντήρα $T_{hum}=80^{\circ}\text{C}$ και ογκομετρική παροχή των αντιδρώντων $F_{H_2} = F_{O_2} = 50\text{ cc/min}$. Το συμπέρασμα ότι η περίσσεια νερού ήταν το κύριο αίτιο των προβλημάτων που παρουσιάστηκαν προέκυψε από το γεγονός ότι καθώς μεταβαλλόταν κάποια συνθήκη λειτουργίας, όπως η θερμοκρασία λειτουργίας ή η παροχή των αερίων, καθώς δηλαδή μεταβαλλόταν η σχετική υγρασία των αντιδρώντων στο σύστημα, η λειτουργία της κυψελίδας βελτιωνόταν σε συνθήκες όπου αυξανόταν η σχετική υγρασία, ενώ υποβαθμιζόταν όταν η σχετική υγρασία μειωνόταν.

Παρατηρώντας το Σχήμα 5.6, είναι εμφανής η αρνητική επίδραση της υγρασίας των αερίων (νερού). Φαίνεται ότι η υγρασία στην άνοδο επιδρά θετικά στη λειτουργία της κυψελίδας όσον αφορά στην ενυδάτωση της κυψελίδας μέχρι ένα σημείο, ενώ στη συνέχεια, επιπλέον υγρασία οδηγεί σε φαινόμενα πλημμύρισης των ηλεκτροδίων, τα οποία αποτυπώνονται στη μορφή της καμπύλης στην περιοχή των υψηλών ρευμάτων. Όπως έχει αναφερθεί σε προηγούμενο κεφάλαιο, όταν λαμβάνει χώρα το φαινόμενο της πλημμύρισης των ηλεκτροδίων, το νερό καταλαμβάνει τα ενεργά κέντρα του καταλύτη παρεμποδίζοντας έτσι τις ηλεκτροχημικές αντιδράσεις (ηλεκτροοξειδωση του υδρογόνου στην άνοδο και, κυρίως, αναγωγή του οξυγόνου στην κάθοδο).

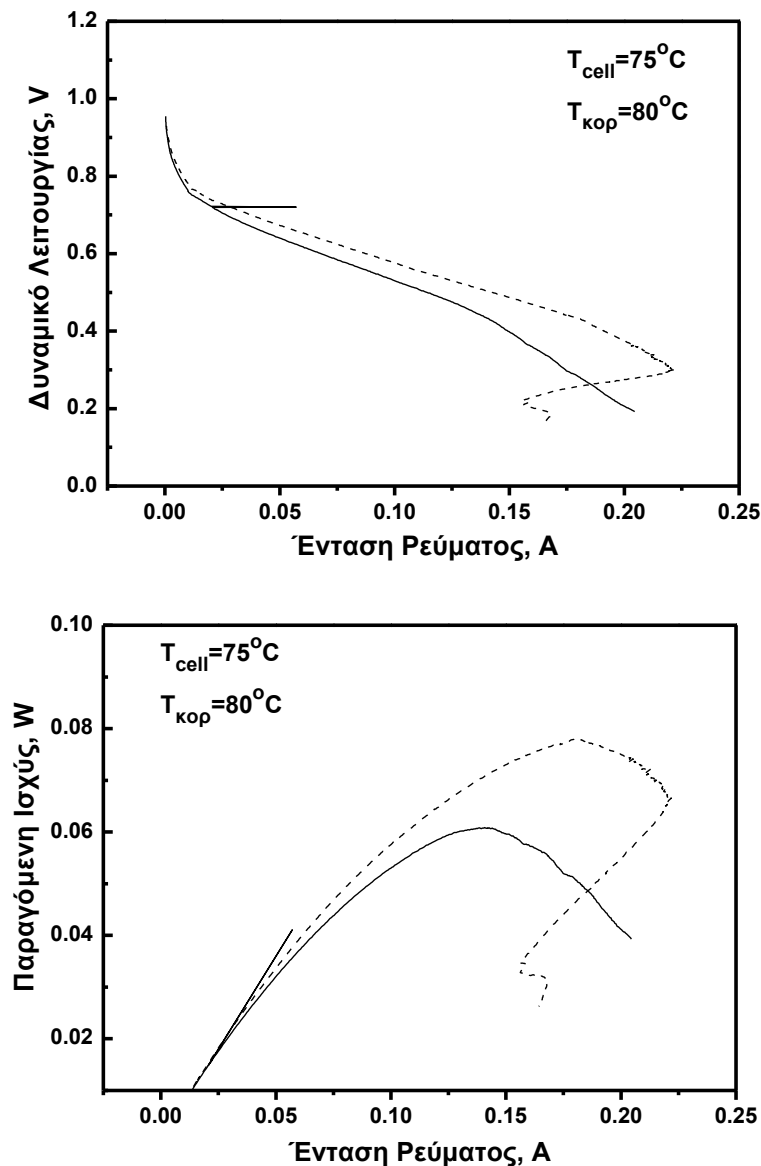
Στο Σχήμα 5.7 που ακολουθεί (καμπύλες V-I και P-I), είναι εμφανής η εμφάνιση της πλημμύρισης και σε χαμηλότερη θερμοκρασία λειτουργίας.

Οι συνθήκες θερμοκρασίας, κάτω από τις οποίες πραγματοποιήθηκαν οι μετρήσεις είναι: θερμοκρασία λειτουργίας της κυψελίδας $T_{\text{cell}}=45^{\circ}\text{C}$, θερμοκρασία κορεσμού των αντιδρώντων $55^{\circ}\text{C} - 65^{\circ}\text{C}$.



Σχήμα 5.7: Χαρακτηριστικές καμπύλες λειτουργίας σε θερμοκρασία $T_{\text{cell}}=45^{\circ}\text{C}$.

Στο Σχήμα 5.8, η επίδραση της πλημμύρισης είναι πιο εμφανής. Οι συνθήκες λειτουργίας της κυψελίδας είναι $T_{\text{cell}}=75^{\circ}\text{C}$ και $T_{\text{kop}}=80^{\circ}\text{C}$. Εδώ παρατηρείται ότι το φαινόμενο της πλημμύρισης είναι αρκετά έντονο. Η καμπύλη με τη διακεκομμένη γραμμή εμφανίζει καλύτερα την επίδραση της πλημμύρισης σε μεγάλες τιμές της έντασης του ρεύματος. Καθώς η τιμή του ρεύματος αυξάνεται ομαλά, ξαφνικά, επιστρέφει σε χαμηλότερες τιμές, γεγονός που υποδηλώνει ότι κάποιο εμπόδιο στα ηλεκτρόδια (σταγόνα νερού) δεν επιτρέπει την πραγματοποίηση της αντίδρασης.



Σχήμα 5.8: Χαρακτηριστικές καμπύλες λειτουργίας σε θερμοκρασία $T_{cell}=75^{\circ}C$.

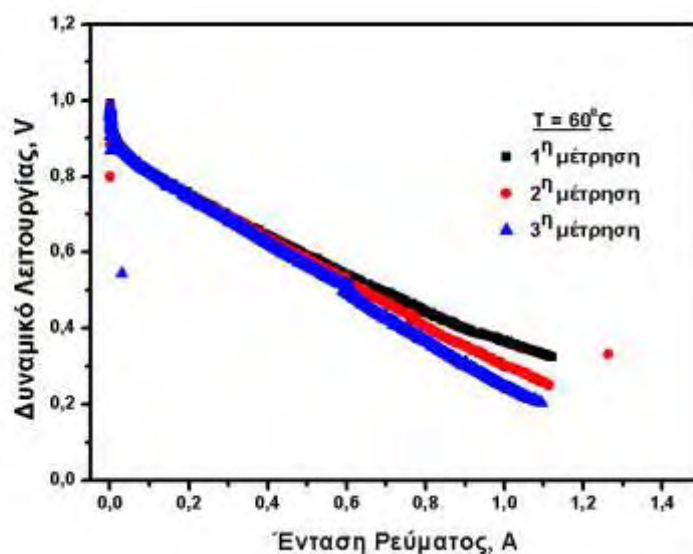
5.3 Βελτιστοποίηση του συστήματος

Λαμβάνοντας υπόψη τα αποτελέσματα των παραπάνω μετρήσεων, προέκυψε ότι ελέγχοντας και ρυθμίζοντας κατάλληλα παραμέτρους του συστήματος, είναι δυνατόν να αποφευχθούν προβλήματα που οφείλονται, είτε σε κακή ενυδάτωση της πολυμερικής μεμβράνης, είτε σε παρουσία περίσσειας νερού στο σύστημα.

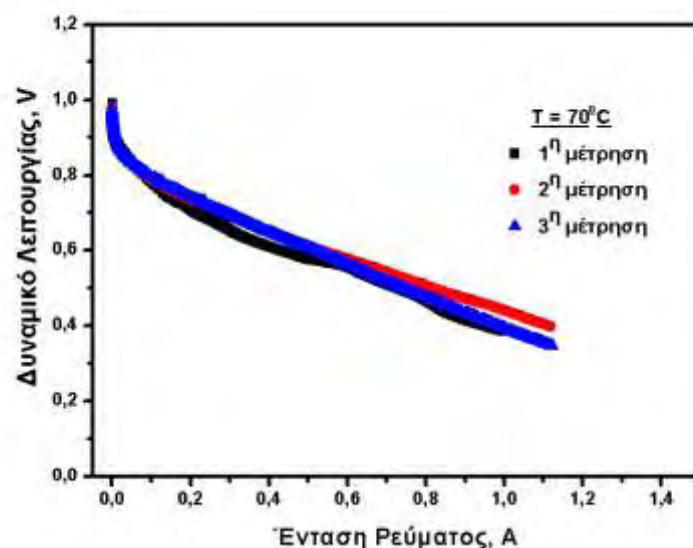
Έτσι λοιπόν, ακολουθώντας την εξής διαδικασία:

- ενυδάτωση της μεμβράνης με κορεσμένα σε ατμό αέρια για περίπου 20h,

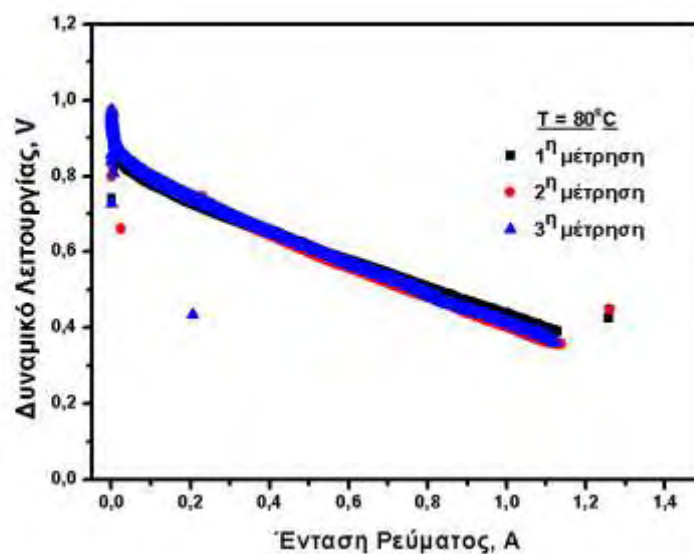
- έλεγχος και διατήρηση της σχετική υγρασία του ρεύματος τροφοδοσίας της ανόδου περίπου ίση με RH=100%, ενώ το ρεύμα της καθόδου είχε σχετική υγρασία περίπου ίση με RH=80%,
 - Ογκομετρική παροχή των αντιδρώντων σε στοιχειομετρία 1.5 για το H₂ και 2.5 για το O₂,
- προέκυψαν οι μετρήσεις που παρουσιάζονται στο Σχήμα 5.9.



α)



β)



γ)

Σχήμα 5.9: Χαρακτηριστικές καμπύλες λειτουργίας έντασης ρεύματος α) $T_{\text{cell}}=60^{\circ}\text{C}$, β) $T_{\text{cell}}=70^{\circ}\text{C}$ και γ) $T_{\text{cell}}=80^{\circ}\text{C}$ και υπό βέλτιστες συνθήκες λειτουργίας.

Όπως μπορεί να παρατηρήσει κανείς, υπό αυτές τις συνθήκες οι μετρήσεις είναι επαναλαμβανόμενες, ενώ σε όσο υψηλότερη θερμοκρασία πραγματοποιούνται, τόσο πιο σταθερές είναι. Η μορφή της καμπύλης είναι αρκετή για να εκτιμήσει κανείς ότι υπό αυτές τις συνθήκες δεν εμφανίζονται αστάθειες στο σύστημα που οφείλονται στην ύπαρξη περίσσειας νερού, είτε στα κανάλια ροής, είτε μόνιμα προσροφημένο στα ηλεκτρόδια της κυψελίδας. Επιπλέον, οι τιμές έντασης ρεύματος που λαμβάνονται είναι σημαντικά καλύτερες, σε σύγκριση με προηγούμενες μετρήσεις (βλ. Σχήμα 5.2). Συγκεκριμένα, το παραγόμενο ρεύμα είναι σχεδόν διπλάσιο και επιτυγχάνεται σε αρκετά υψηλότερο δυναμικό (0.35-0.4V), γεγονός που αποδεικνύει την καλύτερη συμπεριφορά της κυψελίδας.

Κεφάλαιο 6^ο

Προκαταρκτικές Ηλεκτροχημικές Μετρήσεις σε πολυμερική μεμβράνη Advent TPS[®] – Επίδραση του νερού στην αγωγιμότητα της μεμβράνης

6.1 Εισαγωγή

Όπως έχει αναφερθεί, οι πολυμερικές μεμβράνες τύπου Nafion® ή άλλες παρόμοιες πολυμερικές μεμβράνες χαρακτηρίζονται από πρωτονιακή αγωγιμότητα η οποία είναι άμεση συνάρτηση του περιεχόμενου νερού σε αυτές. Επιπλέον, για να διατηρείται η αγωγιμότητα των μεμβρανών, είναι απαραίτητο η θερμοκρασία λειτουργίας τους να περιορίζεται σε χαμηλά σχετικά επίπεδα, όπου, από τη θερμοδυναμική, η κινητική της αναγωγής του οξυγόνου στην κάθοδο, αλλά και των αλκοολών στην άνοδο, στην περίπτωση των DAFC, είναι περιορισμένη. Στην κατεύθυνση ενίσχυσης της κινητικής των αντιδράσεων, είναι απαραίτητο να γίνει δυνατή η λειτουργία των κυψελίδων πολυμερικής μεμβράνης σε υψηλότερες θερμοκρασίες. Για να γίνει όμως αυτό εφικτό, απαιτείται η ανάπτυξη ηλεκτρολυτικών μεμβρανών που θα χαρακτηρίζονται από υψηλή πρωτονιακή αγωγιμότητα σε υψηλές θερμοκρασίες, γεγονός που σημαίνει ότι αυτή δεν θα εξαρτάται από το περιεχόμενο νερό της μεμβράνης, όπως στην περίπτωση του Nafion.

Μια ελληνική εταιρία, που έχει την έδρα της στην Πάτρα, η Advent Technologies, έχει αναπτύξει μια πολυμερική μεμβράνη η οποία παρουσιάζει αξιόλογες τιμές αγωγιμότητας σε υψηλές θερμοκρασίες (150-220°C), υψηλές αποδόσεις σε λειτουργία κυψελίδας με τροφοδοσία $H_2 - O_2$, χημική και μηχανική σταθερότητα για μεγάλη διάρκεια και ικανότητα λειτουργίας απουσία υγρασίας από τα ρεύματα τροφοδοσίας των αντιδρώντων.

Η ικανότητα λειτουργίας της μεμβράνης σε υψηλές θερμοκρασίες, προκάλεσε το ενδιαφέρον για τη διερεύνηση πιθανής χρήσης της σε κυψελίδα καυσίμου με απευθείας τροφοδοσία αιθανόλης, για να μελετηθεί η ικανότητα ηλεκτροοξείδωσης της αιθανόλης σε υψηλότερες θερμοκρασίες. Ωστόσο, σύμφωνα με τις προδιαγραφές της μεμβράνης, δεν προτείνεται η λειτουργία της σε συνθήκες σχετικής υγρασίας $RH > 15\%$. Επειδή όμως για την ηλεκτροοξείδωση της αιθανόλης, η παρουσία νερού είναι απαραίτητη και μάλιστα σε μεγάλες ποσότητες (η στοιχειομετρία της αντίδρασης απαιτεί 3 μόρια νερού για κάθε μόριο αιθανόλης), προέκυψε η ανάγκη για μελέτη της επίδρασης της παρουσίας νερού στο ρεύμα

τροφοδοσίας της ανόδου πάνω στην αγωγιμότητα και την σταθερότητα της αντίδρασης.

Στη συνέχεια παρουσιάζονται κάποια αποτελέσματα από μια σειρά προκαταρκτικών μετρήσεων που πραγματοποιήθηκαν.

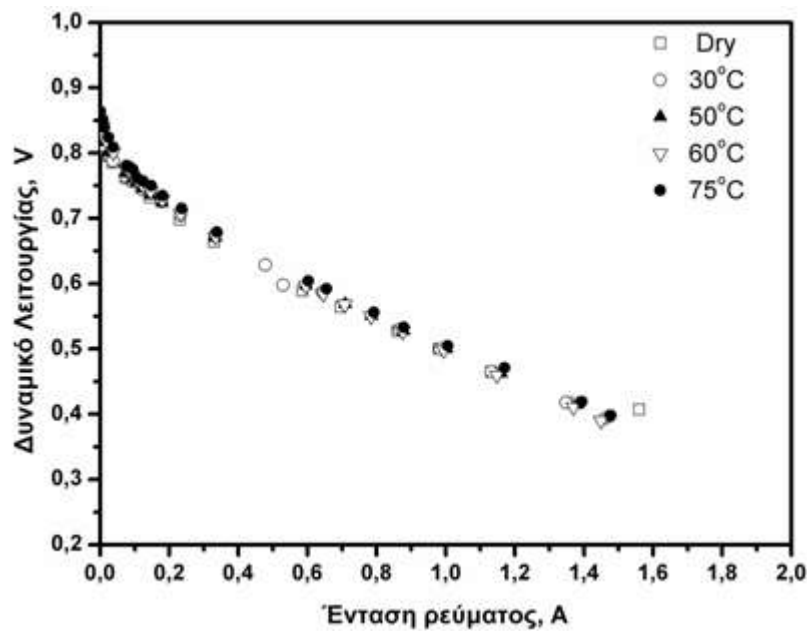
6.2 Πειραματικά Αποτελέσματα

6.2.1 Επίδραση της σχετικής υγρασίας

1^η ημέρα μετρήσεων

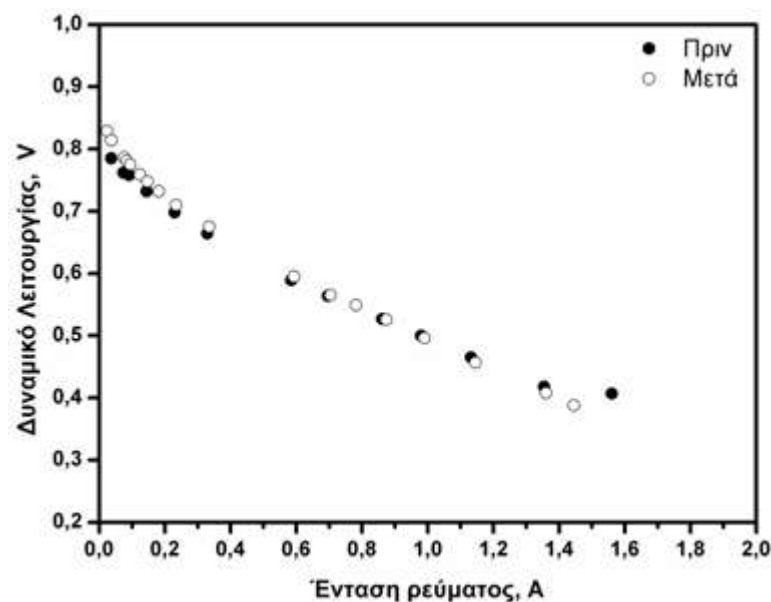
Με τη βοήθεια του ηλεκτρονικού φορτίου Array 3711A, λαμβάνονται οι χαρακτηριστικές καμπύλες λειτουργίας δυναμικού – έντασης ρεύματος.

Αρχικά τροφοδοτούνται στην κυψελίδα H_2 και O_2 με μηδενική υγρασία (παροχές: $F_{H_2} = 40$ cc/min, $F_{O_2} = 150$ cc/min), ενώ η θερμοκρασία λειτουργίας της κυψελίδας είναι $180^\circ C$. Στη συνέχεια, η τροφοδοσία του υδρογόνου γίνεται μέσα από κορεστή, όπου ελέγχεται η θερμοκρασία κορεσμού του αερίου σε ατμούς νερού. Μεταβάλλοντας τη θερμοκρασία κορεσμού, μεταβάλλεται η σχετική υγρασία RH της τροφοδοσίας της ανόδου. Οι χαρακτηριστικές καμπύλες λειτουργίας για διαφορετικές τιμές της θερμοκρασίας κορεσμού παρουσιάζονται στο συγκριτικό Σχήμα 6.1. Όπως γίνεται φανερό, η λειτουργία της κυψελίδας φαίνεται να μην επηρεάζεται από την αύξηση της σχετικής υγρασίας στην άνοδο, εκτός από την περιοχή υψηλών ρευμάτων, όπου με την τροφοδοσία ξηρών αερίων επιτυγχάνεται ελαφρώς μεγαλύτερη τιμή ρεύματος σε λίγο υψηλότερο δυναμικό.



Σχήμα 6.1: Επίδραση της σχετικής υγρασίας στην τροφοδοσία υδρογόνου στην άνοδο της κυψελίδας. $F_{H_2}=40\text{cc/min}$, $F_{O_2}=150\text{cc/min}$, $P=1\text{atm}$, $T_{\text{cell}}=180^\circ\text{C}$.

Για την επιβεβαίωση της συμπεριφοράς αυτής, μετά την τροφοδοσία υδρογόνου σε διαφορετικές τιμές σχετικής υγρασίας, επαναλήφθηκε η τροφοδοσία ξηρού υδρογόνου στην άνοδο και λήφθηκε η χαρακτηριστική καμπύλη V-I (Σχήμα 6.2).



Σχήμα 6.2: Σύγκριση της απόδοσης της κυψελίδας πριν και μετά την παρουσία υδρατμών στην άνοδο κατά την 1η ημέρα των πειραματικών μετρήσεων.

Συγκρίνοντας την απόδοση της κυψελίδας, πριν και μετά την τροφοδοσία υδρογόνου παρουσία νερού, παρατηρείται μια μικρή διαφοροποίηση στην περιοχή

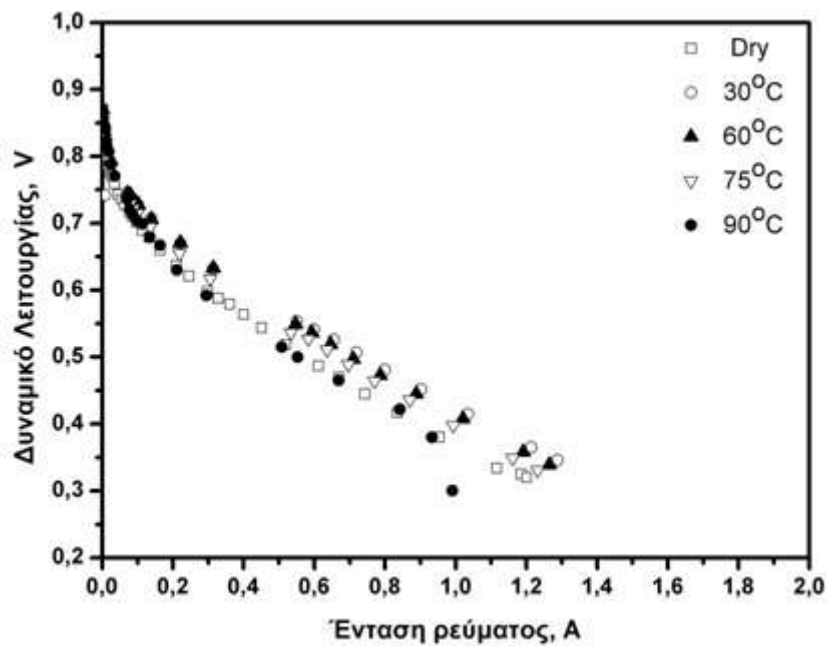
μικρών ρευμάτων και στην κλίση της καμπύλης στην ωμική περιοχή. Αφενός, μπορεί να θεωρηθεί ότι κάποια ποσότητα νερού έχει προσροφηθεί μόνιμα στο ηλεκτρόδιο της ανόδου, αυξάνοντας έτσι τη δυσκολία πραγματοποίησης της ηλεκτροοξειδωσης του υδρογόνου, δηλαδή την υπέρταση ενεργοποίησης, οπότε αυξάνεται και η κλίση της καμπύλης στην περιοχή χαμηλών ρευμάτων. Αφετέρου, η μικρή αύξηση της κλίσης της καμπύλης είναι δυνατόν να αποδοθεί, σε ελαφρά μείωση της αγωγιμότητας της μεμβράνης και επομένως αύξηση των ωμικών απωλειών. Για την περαιτέρω διερεύνηση της συμπεριφοράς της μεμβράνης παρουσία υγρασίας, οι πειραματικές μετρήσεις επαναλήφθηκαν την επόμενη μέρα στην ίδια κυψελίδα καυσίμου.

2^η ημέρα μετρήσεων

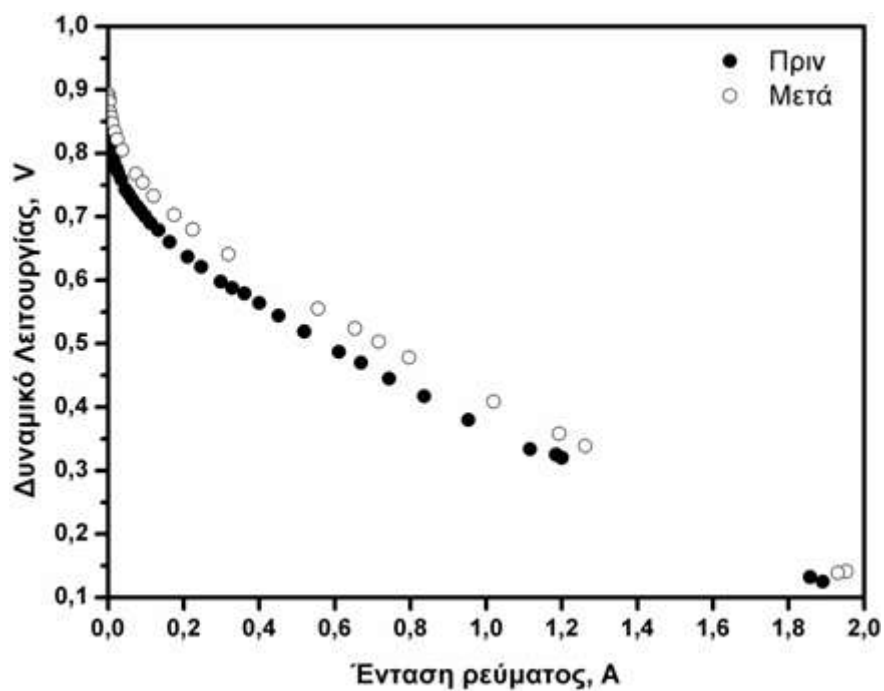
Όπως φαίνεται στο Σχήμα 6.3, κατά την δεύτερη ημέρα μετρήσεων, διαφορετικές τιμές σχετικής υγρασίας οδηγούν σε σαφώς διαφορετική συμπεριφορά σε σχέση με την περίπτωση της τροφοδοσίας ξηρού υδρογόνου. Είναι, όμως, ενδιαφέρον το γεγονός ότι, αντίθετα με τις εκτιμήσεις της Advent Technologies, η παρουσία υγρασίας φαίνεται πως δρα θετικά στην απόδοση της κυψελίδας σε σχέση με την περίπτωση του ξηρού υδρογόνου. Αυτό είναι περισσότερο εμφανές στη σύγκριση της απόδοσης πριν και μετά την παρουσία υδρατμών στο ρεύμα τροφοδοσίας της ανόδου, όμοια με την ανάλυση που έγινε την 1^η ημέρα των μετρήσεων.

Στο Σχήμα 6.4 φαίνεται ξεκάθαρα πως μετά την λειτουργία της κυψελίδας παρουσία υδρατμών, τόσο το αρχικό δυναμικό, όσο και σε όλο το εύρος έντασης ρεύματος που μελετήθηκε, το δυναμικό λειτουργίας είναι υψηλότερο, επομένως, η κυψελίδα φαίνεται πως λειτουργεί καλύτερα. Η παρατήρηση αυτή οδηγεί αρχικά στο συμπέρασμα πως κάποια ποσότητα υδρατμών ίσως να είναι επωφελής για την καλύτερη λειτουργία της κυψελίδας με την μεμβράνη Advent TPS®.

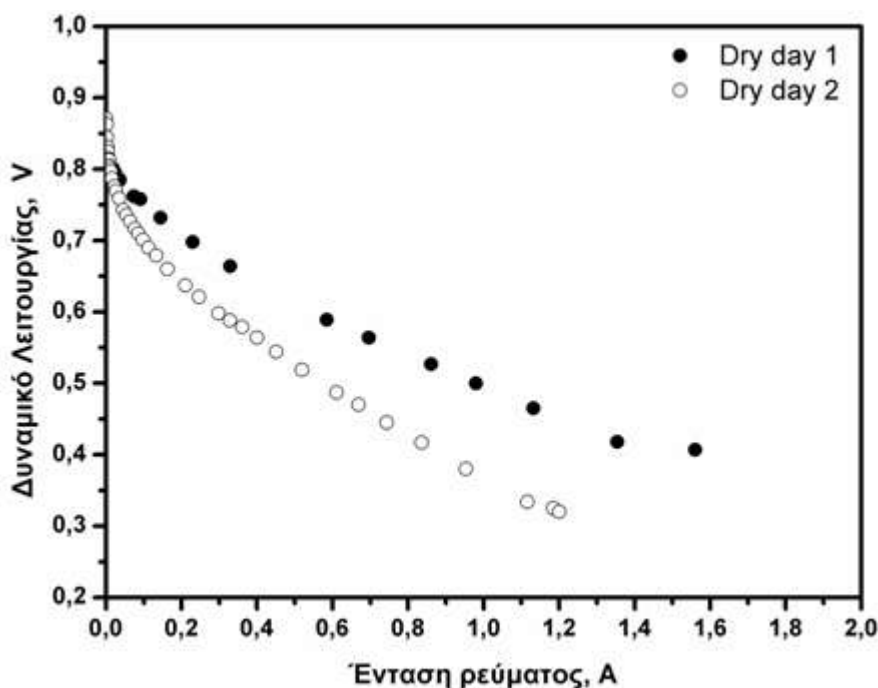
Ωστόσο, συγκρίνοντας την απόδοση της κυψελίδας κατά τη τροφοδοσία με ξηρό υδρογόνο την 1^η και 2^η ημέρα των μετρήσεων, το προηγούμενο συμπέρασμα φαίνεται πως ανατρέπεται. Στο Σχήμα 6.5 είναι εμφανές πως η λειτουργία της μεμβράνης είναι σαφώς υποβαθμισμένη. Για παράδειγμα, για ένταση ρεύματος ίση με περίπου 0.96 A, το δυναμικό λειτουργίας είναι κατά 25% χαμηλότερο.



Σχήμα 6.3: Επίδραση της σχετικής υγρασίας στην τροφοδοσία υδρογόνου στην άνοδο της κυψελίδας, $F_{H_2}=40\text{cc/min}$, $F_{O_2}=150\text{cc/min}$, $P=1\text{atm}$, $T_{\text{cell}}=180^\circ\text{C}$.



Σχήμα 6.4: Σύγκριση της απόδοσης της κυψελίδας πριν και μετά την παρουσία υδρατμών στην άνοδο κατά την 2η ημέρα των πειραματικών μετρήσεων.



Σχήμα 6.5: Σύγκριση της απόδοσης της κυψελίδας κατά την 1η και 2η ημέρα των πειραματικών μετρήσεων.

Η σαφής υποβάθμιση της λειτουργίας της κυψελίδας πιθανότατα να οφείλεται σε κάποιου είδους δομική διάσπαση ή αλλοίωση της μεμβράνης παρουσία των υδρατμών, η οποία έχει ως αποτέλεσμα την μείωση της πρωτονιακής της αγωγιμότητας και την επακόλουθη μειωμένη απόδοση κατά τη λειτουργία της μεμβράνης.

Είναι σίγουρο πως οι προηγούμενες μετρήσεις δεν βοηθούν στη λήψη μιας σαφούς εικόνας για την επίδραση της παρουσίας υδρατμών στην αγωγιμότητα αλλά και τη χημική σταθερότητα της μεμβράνης. Περαιτέρω πειραματικές μετρήσεις απαιτούνται επίσης, για τη μελέτη της συμπεριφοράς της μεμβράνης και κατά την τροφοδοσία υδατικών διαλυμάτων αιθανόλης, όπου η παρουσία μεγαλύτερης ποσότητας νερού πιθανότατα θα έχει μεγαλύτερη, αλλά σίγουρα διαφορετική επίδραση. Άλλες μετρήσεις απαιτούνται επίσης για το φυσικοχημικό χαρακτηρισμό της μεμβράνης ύστερα από τη λειτουργία της παρουσία υδρατμών ή υδατικών διαλυμάτων αιθανόλης, ώστε να εξακριβωθεί η έκταση των δομικών αλλοιώσεων που πιθανόν να υφίσταται η μεμβράνη.

Το βέβαιο είναι, πως ακόμα και με τη χρήση πολυμερικών μεμβρανών η αγωγιμότητα των οποίων δεν εξαρτάται από το περιεχόμενο σε αυτές νερό, ο

ακριβής έλεγχος και η κατανόηση της σωστής διαχείρισης του νερού στη λειτουργία των κυψελίδων καυσίμου πολυμερικής μεμβράνης, είναι απαραίτητος για το σχεδιασμό αποδοτικών και αξιόπιστων συστημάτων.

Κεφάλαιο 7^ο

Συμπεράσματα

Στην εργασία αυτή μελετήθηκε η επίδραση του νερού στη λειτουργία μιας κυψελίδας καυσίμου πολυμερικής μεμβράνης. Στο Μέρος Α' της εργασίας, αναδείχθηκε τόσο η θετική επίδραση της παρουσίας του νερού, όσον αφορά στην αγωγιμότητα της μεμβράνης και κατ'επέκταση και στην λειτουργία της κυψελίδας, όσο και τα προβλήματα που παρουσιάζονται λόγω της παρουσίας του στα υπόλοιπα συστατικά μέρη της κυψελίδας.

Στο Μέρος Β' παρουσιάζονται πειραματικά αποτελέσματα που αφορούν στην διερεύνηση φαινομένων σχετικών με την κίνηση του νερού στην κυψελίδα και παραμέτρων που επηρεάζουν την σχετική υγρασία στην πολυμερική μεμβράνη και την συνολική λειτουργία της κυψελίδας, ενώ παρουσιάζονται και κάποιες προκαταρκτικές μετρήσεις σε λειτουργία κυψελίδας σε υψηλές θερμοκρασίες, με μια νέα πολυμερική μεμβράνη, σχετικά με την επίδραση του νερού στην αγωγιμότητα και σταθερότητα της μεμβράνης.

Τα κυριότερα αποτελέσματα που προέκυψαν από την μελέτη αυτή συνοψίζονται στα εξής:

- Η παρουσία του νερού σε κυψελίδες με πολυμερική μεμβράνη τύπου Nafion[®] είναι απαραίτητη για την διατήρηση της αγωγιμότητας της μεμβράνης.
- Η παρουσία περίσσειας νερού στο σύστημα της κυψελίδας, είτε μέσω τροφοδοσίας στο σύστημα ποσότητας μεγαλύτερης από την απαιτούμενη, είτε λόγω παραγωγής νερού στην κάθοδο και δυσκολίας στην απομάκρυνσή του, προκαλεί προβλήματα στη λειτουργία της κυψελίδας και περιορίζει την απόδοσή της. Επιπλέον, σε συνθήκες περίσσειας νερού, το σύστημα αποσταθεροποιείται και η επάνοδος σε συνθήκες κανονικής λειτουργίας είναι ιδιαίτερα δύσκολη.
- Η επαρκής ενυδάτωση της μεμβράνης για λειτουργία H_2-O_2 πραγματοποιείται βέλτιστα με τροφοδοσία στην κυψελίδα αντιδρώντων κορεσμένων σε υδρατμούς και όχι με τροφοδοσία υγρού νερού.
- Όταν η σχετική υγρασία των αντιδρώντων είναι $RH < 100\%$, η πολυμερική μεμβράνη υφίσταται σύντομα ξήρανση, επομένως ο σωστός έλεγχος της σχετικής υγρασίας στην είσοδο της κυψελίδας είναι κρίσιμος για την αποτελεσματική λειτουργία της.

- Όταν η σχετική υγρασία των αντιδρώντων είναι $RH > 100\%$, παρατηρείται πλημμύριση των ηλεκτροδίων από την περίσσεια νερού και το σύστημα επανέρχεται δύσκολα σε ισορροπία.
- Σε συνθήκες τροφοδοσίας υγρού διαλύματος καθαρού νερού, ή παρουσία διαφορετικών συγκεντρώσεων αιθανόλης, η κίνηση του νερού μέσα από την πολυμερική μεμβράνη ακολουθεί το μηχανισμό της καθαρής διάχυσης.
- Η παρουσία αιθανόλης δεν επηρεάζει τον μηχανισμό κίνησης του νερού μέσα από τη μεμβράνη.
- Η τροφοδοσία στην κάθοδο μεγάλων ογκομετρικών παροχών αερίου ενισχύει τη διαπερατότητα του νερού μέσα από τη μεμβράνη, επομένως η λειτουργία της κυψελίδας θα είναι πιο αποτελεσματική για χαμηλούς σχετικά στοιχειομετρικούς λόγους O_2 .
- Η συνεκτίμηση όλων των παραμέτρων που επηρεάζουν την είσοδο, κίνηση, παραγωγή και απομάκρυνση του νερού σε μια κυψελίδα καυσίμου πολυμερικής μεμβράνης (αποτελεσματική διαχείριση του νερού) είναι απαραίτητη για τον σωστό σχεδιασμό του συστήματος.
- Η λειτουργία μιας κυψελίδας καυσίμου με χρήση νέων πολυμερικών μεμβρανών αγωγών πρωτονίων, των οποίων η αγωγιμότητα δεν εξαρτάται άμεσα από το περιεχόμενο σε αυτές νερό, δεν είναι ανεπηρέαστη από την παρουσία νερού.
- Οι πειραματικές μετρήσεις που πραγματοποιήθηκαν επέτρεψαν τον προσδιορισμό των συνθηκών λειτουργίας του συστήματος, υπό τις οποίες περιορίζονται σημαντικά τα προβλήματα λόγω της αναποτελεσματικής διαχείρισης του νερού.

Παρά την, ως ένα σημείο, επίλυση των προβλημάτων σχετικά με την διαχείριση του νερού στο σύστημα που μελετήθηκε, πρέπει να γίνει σαφές, ότι οι ιδιαιτερότητες και οι απαιτήσεις του κάθε συστήματος πρέπει να λαμβάνονται σοβαρά υπόψη. Γενικές αρχές που έχουν προκύψει από την βιβλιογραφία όσον αφορά στην αποτελεσματική διαχείριση του νερού σε ένα σύστημα κυψελίδας καυσίμου δεν ίσχυαν απόλυτα εδώ, εξαιτίας των ιδιαιτεροτήτων του συστήματος τροφοδοσίας και ανάλυσης που χρησιμοποιήθηκαν.

Ωστόσο, έπειτα από μια επίπονη διαδικασία, προσδιορίστηκαν οι παράμετροι για τη σωστή λειτουργία του συστήματος, γεγονός που επιτρέπει πλέον την απρόσκοπτη διεξαγωγή νέων πειραματικών μετρήσεων στο Εργαστήριο Εναλλακτικών Συστημάτων Μετατροπής Ενέργειας, οι οποίες θα αφορούν στη μελέτη άλλων χαρακτηριστικών της λειτουργίας των κυψελίδων καυσίμου πολυμερικής μεμβράνης, όπως για παράδειγμα τη μελέτη της ανοδικής ηλεκτροοξείδωσης H_2 , αλκοολών και άλλων καυσίμων πάνω σε νέους ηλεκτροκαταλύτες, τη μελέτη της χρήσης νέων ηλεκτρολυτικών υλικών, κ.ά.

Βιβλιογραφία

1. G. Hoogers, Fuel Cell Technology Handbook, CRC Press, (2002).
2. J. Larminie and A. Dicks, Fuel cell systems explained, John Wiley & Sons Inc., (2001).
3. F. Barbir, PEM Fuel Cells: Theory and Practice, Elsevier Academic Press, (2005).
4. H. L. Y. Tang, Z. Wang, Z. Shi, S. Wu, D. Song, J. Zhang, K. Fatih, J. Zhang, H. Wang, Z. Liu, R. Abouatallah and A. Mazza, *A review of water flooding issues in the proton exchange membrane fuel cell*, Journal of Power Sources, 178 (2008), p. 103.
5. T. A. Zawodzinski, C. Deroiun, S. Radzinski, R. J. Sherman, T. Springer, and S. Gottesfeld, *Water Uptake By and Transport Through Nafion 117 Membranes*, Journal of the Electrochemical Society, 140, (1993), p. 1041.
6. T. A. Zawodzinski, C. Lopez, R. Jestel, J. Valerio, and S. Gottesfeld, *A Comparative Study of Water Uptake By and Transport Through Ionomeric Fuel Cell Membranes*, Journal of the Electrochemical Society, 140, (1993), p. 1981.
7. S. Gottesfeld and T. A. Zawodzinski, Polymer Electrolyte Fuel Cells, in R. C. Alkire, H. Gerischer, D. M. Kolb, and C. W. Tobias (editors). Advances in Electrochemical Science and Engineering, 5, (1997), Wiley-VCH, New York.
8. W. D. Bancroft, Journal of Physical Chemistry, Ithaca, 16, (1912).
9. L. K. Wolff and E. H. Buchner, Physical Chemistry, 89, (1915).
10. J. W. G. Musty, R. E. Pattle, and P. J. A. Smith, *The swelling of rubber in liquid and vapor (Schroeder's paradox)*, Journal of Applied Chemistry, 16, (1966), p. 221.
11. H. Freundlich, Colloid and Capillary Chemistry 3rd ed., p. 672, Oxford University Press, London (1926).
12. R. C. Benning, R. J. Lee, J. F. Jennings, and E. C Martin, Ind. Eng. Chem., 53, (1961), p. 45 .
13. A. A. Tager, M. V. Tsilipotkina, L. V. Adamova, and L. K. Kolmakova, *Sorption of low-molecular weight substances from liquid and vaporous media on polymers (nature of the Schroeder effect)*, Vysokomol. Soed., 16B, (1974), p. 911.
14. T. A. Zawodzinski, T. E. Springer, J. Davey, R. Jestel, C. Lopez, J. Valerio, and S. Gottesfeld, *A Comparative Study of Water Uptake By and Transport Through Ionomeric Fuel Cell Membranes*, Journal of Electrochemical Society, 140, (1993), p. 1981.
15. T. A. Zawodzinski, C. Derouin, S. Radzinski, R. J. Sherman, V. T. Smith, T. E. Springer, and S. Gottesfeld, *Water Uptake By and Transport Through Nafion 117 Membranes*, Journal of Electrochemical Society, 140, (1993), p. 1041.

16. A. Z. Weber and J. Newman, *Transport in Polymer - Electrolyte Membranes*, Journal of Electrochemical Society, 150, (2003), p. A1008.
17. A. Z. Weber and J. Newman, *Transport in Polymer - Electrolyte Membranes*, Journal of Electrochemical Society, 151, (2004), p. A311.
18. V. Freger, E. Korin, J. Winiak, and E. Korngold, *Measurement of sorption in hydrophilic pervaporation: sorption modes and consistency of the data*, Journal of Membrane Science, 164, (2000), p. 251.
19. M. Doyle and G. Rajendran, Perfluorinated Membranes, in W. Vielstich, A. Lamm, and H. A. Gastegier (editors), *Handbook of Fuel Cells, Fundamentals, Technology and Applications*, Vol 3 Fuel Cell Technology and Applications (John Wiley & Sons, New York, 2003), p. 351.
20. Nafion product sheet, Dupont NAEIOL, February 2004.
21. T. E. Springer, T. A. Zawodzinski, and S. Gottesfeld, *Polymer Electrolyte Fuel Cell Model*, Journal of the Electrochemical Society, 138, (1991), p. 2334.
22. T. A. Zawodzinski, *Membranes Performance and Evaluation*, NSF Workshop on Engineering Fundamentals of Low Temperature PEM Fuel Cells (Arlington, VA, November 2001)
23. J. B. Hasted, D. M. Ritson, C. H. Collie, *Dielectric properties of aqueous ionic solutions*. Part I. Journal of Chemical Physics. 16:1, (1948).
24. S. Paddison, D. W. Reagor, and T. A. Zawodzinski, *High frequency dielectric studies of hydrated Nafion®*, Journal of Electroanalytical Chemistry, 459, (1998), p. 91.
25. K. Lebedev, S. Mafe, A. Alcaraz, and P. Ramirez, *Effects of water dielectric saturation on the space-charge junction of a fixed-charge bipolar membrane*, Chemical Physics Letters, 326, (2000), p. 87.
26. A. Vishnyakov and A. V. Neimark, *Molecular simulation study of Nafion membrane solvation in water and methanol*, Journal of Physical Chemistry, B, 104, (2000), p. 4471.
27. S. J. Paddison, *The Modeling of Molecular Structure and Ion Transport in Sulfonic Acid Based Ionomer Membranes*, Journal of New Materials for Electrochemical Systems, 4, (2001), p. 197.
28. S. J. Paddison and R. Paul, *The Nature of Proton Transport in Fully Hydrated Nafion*, Physical Chemistry Chemical Physics, 4, (2002), p. 1158.

29. S. J. Paddison, *Proton Conduction Mechanisms at Low Degrees of Hydration in Sulfonic Acid-Based Polymer Electrolyte Membranes*, Annual Review of Materials Research, 33, (2003), p. 289.
30. M. Eikerling, A. A. Kornyshev, A. M. Kuznetsov, J. Ulstrup, and S. Walbran, *Mechanisms of proton conductance in polymer electrolyte membranes*, Journal of Physical Chemistry. B, 105, (2002), p. 3646.
31. S. Mafe, J. A. Manzanares, and P. Ramirez, *Modeling of surface vs. bulk ionic conductivity in fixed charge membranes*, Physical Chemistry Chemical Physics, 5, (2003), p. 376.
32. C. L. Gardner, A. V. Anantaraman, *Studies on ion-exchange membranes. II. Measurement of the anisotropic conductance of Nafion®*, Journal of Electroanalytical Chemistry 449, (1998), p. 209.
33. P. Choi, N. H. Jalani, T. M. Thampan, R. Datta, *Consideration of thermodynamic, transport, and mechanical properties in the design of polymer electrolyte membranes for higher temperature fuel cell operation*, Journal of Polymer Science: Part B: Polymer Physics, 44, (2006), p. 2183.
34. M. Cappadonia, K. Doblhofer, M. Jauch, *Electrical state of an ion-exchange membrane surface after emersion from liquid electrolytes*, Physical Chemistry Chemical Physics, 92, (1988), p. 903.
35. T. A. Zawodzinski, T.E. Springer, F. Uribe and S. Gottesfeld, *Characterization of polymer electrolytes for fuel cell applications*, Solid State Ionics, 60, (1993), p. 199.
36. T. A. Zawodzinski, J. Davey, J. Valerio and S. Gottesfeld, *Water content dependence of electro-osmotic drag in proton-conducting polymer electrolytes*, Electrochimica Acta, 40, (1995), p. 297.
37. S. J. Paddison, D.W. Reagor and T. A. Zawodzinski Jr., *High frequency dielectric studies of hydrated Nafion®*, Journal of Electroanalytical Chemistry, 459, (1998), p. 91.
38. M. Casciola, G. Alberti, M. Sganappa, R. Narducci, *On the decay of Nafion proton conductivity at high temperature and relative humidity*, Journal of Power Sources, 162, (2006), p. 141.

39. A. B. La Conti, A. R. Fragala, J. R. Boyack, *Solid Polymer Electrolyte Electrochemical Cells: Electrode and Other Materials Considerations*, in J. D. E. McIntyre, S. Srinivasan, and F. G. Will (editors). *Electrode Materials and Processes for Energy Conversion and Storage*, in Proc. the Electrochemical Society, PV 77-6 (Pennington, NJ, 1977), p. 354.
40. T. Fuller and J. Newman, *Experimental Determination of the Transport Number of Water in Nafion 117 Membrane*, Journal of the Electrochemical Society, 139, (1992), p. 1332.
41. T. A. Zawodzinski Jr., C. Derouin, S. Radzinski, R.J. Sherman, T. Van Smith, T. E. Springer, S. Gottesfeld, *Water uptake by and transport through Nafion® 117 membranes*, Journal of the Electrochemical Society, 140 (1993), p. 1041.
42. X. Ren, T.E. Springer, T.A. Zawodzinski, S. Gottesfeld, *Methanol transport through Nafion® membranes, electro-osmotic drag effects on potential step measurements*, Journal of the Electrochemical Society, 147, (2000), p. 466.
43. S.J. Paddison, R. Paul, T.A. Zawodzinski Jr., *A statistical mechanical model of proton and water transport in a proton exchange membrane*, Journal of the Electrochemical Society, 147, (2000), p. 617.
44. S.J. Paddison, R. Paul, T.A. Zawodzinski, *Proton friction and diffusion coefficients in hydrated polymer electrolyte membranes: Computations with a non-equilibrium statistical mechanical model*, Journal of Chemical Physics, 115, (2001), p. 7753.
45. X. Ren, S. Gottesfeld, *Electro-osmotic drag of water in poly(perfluorosulfonic acid) membranes*, Journal of the Electrochemical Society, 148, (2001), p. A87.
46. S. C. Yeo and A. Eisenberg, *Physical properties and supermolecular structure of perfluorinated ion-containing (nafion) polymers*, Journal of Applied Polymer Science, 21, (1977), p. 875.
47. G. A. Eisman, *The physical and mechanical properties of a new perfluorosulfonic acid ionomer for use as a separator/membrane in proton exchange processes*, in W. Van Zee, R. E. White, K. Kinoshita, and H. S. Burney (editors), *Diaphragms, Separators, and Ion Exchange Membranes*, in Proc. The Electrochemical Society, PV 86-13, Pennington, NJ, (1986), p. 156.
48. M. Verbruge, *Methanol Diffusion in Perfluorinated Ion-Exchange Membranes*, Journal of the Electrochemical Society, 136, (1989), p. 417.

49. R. C. T. Slade, A. Hardwick, and P. G. Dickens, *Investigation of H^+ motion in NAFION film by pulsed H^+ NMR and A.C. conductivity measurements*, Solid State Ionics, 9-10, (1983), p. 1093.
50. T. A. Zawodzinski, Jr., M. Neeman, L. Sillerud, and S. Gottesfeld, *Determination of water diffusion coefficients in perfluorosulfonate ionomeric membranes*, Journal of Physical Chemistry, 95, (1991), p. 6040.
51. J. Newman, Electrochemical Systems Prentice Hall, Englewood Cliffs, NJ, (1991).
52. S. Motupally, A. J. Becker, and J. W. Weidner, *Diffusion of Water in Nafion 115 Membranes*, Journal of the Electrochemical Society, 147, (2000), p.3171.
53. F. N. Buchi and G. G. Scherer, *Investigation of the Transversal Water Profile in Nafion Membranes in Polymer Electrolyte Fuel Cells*, Journal of the Electrochemical Society, 148, (2000), p. A181.
54. G. J. M. Janssen and M. L. J. Overvelde, *Water transport in the proton exchange membrane fuel cell: measurements of the effective drag coefficient*, Journal of Power Sources, 101, (2001), p. 117.
55. W.J. Zhou, S.Q. Song, W.Z. Li, Z.H. Zhou, G.Q. Sun, Q. Xin, S. Douvartzides, P. Tsiakaras, *Direct ethanol fuel cells based on PtSn anodes: the effect of Sn content on the fuel cell performance*, Journal of Power Sources 140 (2005) 50–58
56. S. Park, J. W. Lee, B. N. Popov, *Effect of PTFE content in microporous layer on water management in PEM fuel cells*, Journal of Power Sources, 177, (2008), p. 457.
57. M. E. Mathias, J. Roth, J. Fleming, and W. Lehnert, *Diffusion Media Materials and Characterization*, in W. Vielstich, A. Lamm, and H. A. Gastegier (editors), Handbook of Fuel Cells, Fundamentals, Technology and Applications, Vol. 3 Fuel Cell Technology and Applications (John Wiley & Sons, New York, 2003) p. 517.
58. W.R. Merida, G. McLean, N. Djilali, *Non-planar architecture for proton exchange membrane fuel cells*, Journal of Power Sources, 102, (2001), p. 178.
59. Q. Yan, H. Toghiani, H. Causey, *Steady state and dynamic performance of proton exchange membrane fuel cells (PEMFCs) under various operating conditions and load changes*, Journal of Power Sources, 161, (2006), p. 492.

60. X. Liu, H. Guo, F. Ye, C. F. Ma, *Water flooding and pressure drop characteristics in flow channels of proton exchange membrane fuel cells*, *Electrochimica Acta*, 52, (2007), p. 3607.
61. R.S. Gemmen, C.D. Johnson, *Evaluation of fuel cell system efficiency and degradation at development and during commercialization*, *Journal of Power Sources*, 159, (2006), p. 646.
62. D. G. Strickland, S. Litster, J. G. Santiago, *Current distribution in polymer electrolyte membrane fuel cell with active water management*, *Journal of Power Sources*, 174, (2007), p. 272.
63. T. V. Nguyen, *A Gas Distributor Design for Proton-Exchange-Membrane Fuel Cells*, *Journal of Electrochemical Society*, 143, (1996), p. L103.
64. J. P. Owejan et al., *Effects of flowfield and diffusion layer properties on water accumulation in a PEM fuel cell*, *International Journal of Hydrogen Energy*, 32, (2007), p. 4489.
65. S. Song, W. Zhou, Z. Liang, R. Cai, G. Sun, Q. Xin, V. Stergiopoulos, P. Tsiakaras, *The effect of methanol and ethanol cross-over on the performance of PtRu/C-based anode DAFCs*, *Applied Catalysis B: Environmental*, 55, (2005), p. 65.
66. S. Song and P. Tsiakaras, *Recent progress in direct ethanol proton exchange membrane fuel cells (DE-PEMFCs)*, *Applied Catalysis B*, 63, (2006), p. 187.
67. S. Q. Song, W. J. Zhou, L. H. Jiang, G. Q. Sun, Q. Xin, V. Leontidis, S. Kontou, P. Tsiakaras, *Direct ethanol PEM fuel cells: The case of platinum based anodes*, *International Journal of Hydrogen Energy*, 30, (2005), p. 995.
68. A. M. Affoune, A. Yamada, M. Umeda, *Conductivity and surface morphology of Nafion membrane in water and alcohol environments*, *Journal of Power Sources*, 148, (2005), p. 9.
69. S. Kontou, V. Stergiopoulos, S. Song, P. Tsiakaras, *Ethanol/water mixture permeation through a Nafion[®] based membrane electrode assembly*, *Journal of Power Sources*, 171, (2007), p. 1.
70. S. Q. Song, Z. X. Liang, W. J. Zhou, G. Q. Sun, Q. Xin, V. Stergiopoulos, P. Tsiakaras, *Direct methanol fuel cells: The effect of electrode fabrication procedure on MEAs structural properties and cell performance*, *Journal of Power Sources*, 145, (2005), p. 495.

71. S. Song, G. Wang, W. Zhou, X. Zhao, G. Sun, Q. Xin, S. Kontou, P. Tsiakaras, *The effect of the MEA preparation procedure on both ethanol crossover and DEFC performance*, Journal of Power Sources, 140, (2005), p. 103.
72. V. Freger, E. Korin, J. Wisniak, E. Korngol, M. Ise, K.D. Kreuer, *Diffusion of water and ethanol in ion-exchange membranes: Limits of the geometric approach*, Journal of Membrane Science, 160, (1999), p. 21.
73. S. P. Nunes, K. V. Peinemann, *Membrane Technology in the Chemical Industry*, WILEY-VCH, Weinheim, (2001), p. 233).
74. J. Hauser, G. A. Reinhardt, F. Stumm, A. Heintz, *Experimental study of solubilities of water containing organic mixtures in polyvinylalcohol using gaschromatographic and infrared spectroscopic analysis*, Fluid Phase Equilibria, 49, (1989), p. 195.
75. D. Rivin, C. E. Kedrick, P. W. Gibson, N. S. Schneider, *Solubility and transport behavior of water and alcohols in Nafion™*, Polymer, 42, (2001), p. 623.
76. J. A. Elliot, S. Hanna, A.M.S. Elliot, G. E. Cooley, *The swelling behaviour of perfluorinated ionomer membranes in ethanol/water mixtures*, Polymer, 42 (2001), p. 2251.